



Уральский
федеральный
университет

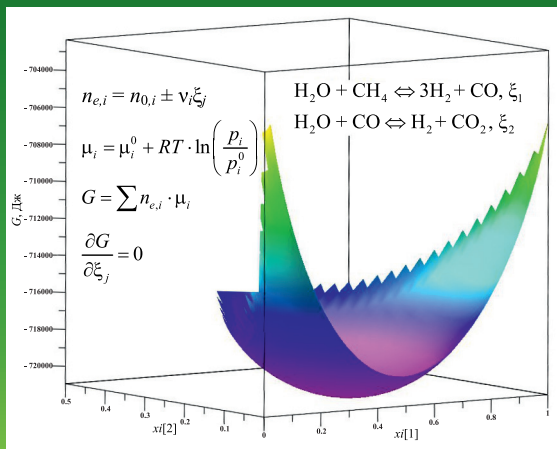
имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Институт естественных наук
и математики

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Руководство для самостоятельной работы студентов

Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Руководство для самостоятельной работы студентов

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и специалитета
по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия»,
04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»,
04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 544(075.8)
Ф505

Авторы:

А. А. Черепанов, А. Ю. Зуев, Л. Я. Гаврилова,
Д. С. Цветков, Т. В. Аксенова

Рецензенты:

лаборатория твердооксидных топливных элементов Института высоко-
температурной электрохимии УрО РАН (заведующий лабораторией
доктор химических наук М. В. Ананьев);

И. А. Леонидов, кандидат химических наук, старший научный сотруд-
ник Института химии твердого тела УрО РАН

Под общей редакцией

доктора химических наук В. А. Черепанова

Физическая химия : Руководство для самостоятельной работы
Ф505 студентов : учеб.-метод. пособие / А. А. Черепанов, А. Ю. Зуев,
Л. Я. Гаврилова, Д. С. Цветков, Т. В. Аксенова ; [под общ. ред.
В. А. Черепанова] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал.
федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 192 с.

ISBN 978-5-7996-2111-7

Учебно-методическое пособие включает теоретический материал, необхо-
димый для решения расчетных задач. Даются типовые вопросы для коллокви-
умов, контрольные вопросы для проверки усвоения теоретического материала
и расчетные задачи различного уровня сложности.

Пособие является руководством для самостоятельной работы студентов при
изучении дисциплин модуля «Физическая химия»: «Химическая термодинамика
и равновесие» и «Электрохимия и кинетика», будет полезно при подготовке
к коллоквиумам, практическим занятиям по решению задач, контрольным ра-
ботам и другим мероприятиям текущей и промежуточной аттестации.

УДК 544(075.8)

ISBN 978-5-7996-2111-7

© Уральский федеральный университет, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И РАВНОВЕСИЕ	
1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ	8
1.1. Основные понятия и определения	8
1.2. Математическое описание функций состояния в термодинамике	10
1.3. Первое начало термодинамики и его приложения	11
1.4. Законы термохимии	18
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Первое начало термодинамики. Термохимия»	21
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий.....	21
2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	27
2.1. Направленность процессов. Энтропия. Цикл Карно.....	27
2.2. Калорические выражения второго начала термодинамики. Связь энтропии с другими термодинамическими свойствами.....	30
2.3. Изменение энтропии в простейших процессах с участием идеального газа	32
2.4. Изменение энтропии при смешении идеальных газов.....	33
2.5. Изменение энтропии в процессах с участием реального газа.....	36
2.6. Изменение энтропии в процессе нагревания и при фазовых переходах индивидуальных веществ	36
2.7. Вычисление абсолютных значений энтропии.....	38
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Второе начало термодинамики»	39
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий.....	40
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ	44
3.1. Критерии направленности самопроизвольных процессов в неизолированных системах.....	44
3.2. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах	52

3.3. Расчет изменения функции Гиббса в химической реакции	60
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Термодинамические потенциалы и характеристические функции в термодинамике»	61
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий.....	62
4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	68
4.1. Краткая теория	68
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Химическое равновесие»	71
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий.....	71
5. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	76
5.1. Основные понятия и определения	76
5.2. Условие равновесия в гетерогенной системе	77
5.3. Правило фаз Гиббса.....	77
5.4. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона для фазовых переходов в однокомпонентной системе	78
5.5. Диаграммы состояния однокомпонентной системы	79
5.6. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы.....	83
5.7. Построение и анализ диаграмм состояния.....	84
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Гетерогенное равновесие»	88
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий.....	89
6. РАСТВОРЫ.....	93
6.1. Основные понятия и определения	93
6.2. Понижение давления пара растворителя над раствором. Закон Рауля	94
6.3. Понижение температуры замерзания раствора (явление криоскопии).....	97
6.4. Повышение температуры кипения раствора (явление эбулиоскопии)	97
6.5. Осмотическое давление раствора.....	98
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Растворы»	99
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий.....	99

II. ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КИНЕТИКА

7. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	102
7.1. Теория электролитической диссоциации	102
7.2. Явления сольватации	104
7.3. Ион-ионные взаимодействия. Метод активностей	106
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Равновесия в растворах электролитов»	108
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий	109
8. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА	112
8.1. Общие положения термодинамики переноса массы и энергии в сплошных средах	112
8.2. Диффузия	114
8.3. Миграция	116
8.4. Электрохимический потенциал	117
8.5. Электропроводность растворов электролитов	118
8.6. Подвижность ионов, их связь с эквивалентной электропровод- ностью. Законы Кольрауша	121
8.7. Законы электролиза Фарадея	123
8.8. Числа переноса и методы их определения	125
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Явления переноса»	129
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий	131
9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ «ЭЛЕКТРОД — ЭЛЕКТРОЛИТ». ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ	137
9.1. Основы термодинамики электрохимических систем	137
9.2. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах	139
9.3. Классификация электродов	141
9.4. Классификация гальванических элементов	146
9.5. Термодинамика гальванического элемента	153
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Электрохимическое равновесие “электрод — электролит”. Гальванические элементы»	155
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий	156
10. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	163
10.1. Основные понятия и определения	163
10.2. Формальная кинетика простых односторонних реакций	164

10.3. Сложные реакции	168
10.4. Влияние температуры на скорость химических реакций	172
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Кинетика химических реакций»	173
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий	174
 11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	182
11.1. Поляризация электродов. Напряжение разложения	182
11.2. Концентрационная поляризация	184
11.3. Электрохимическая поляризация. Уравнение Тафеля	185
Теоретические вопросы к коллоквиуму «Электрохимическая кинетика»	187
Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий	187
 Список рекомендуемой литературы	190

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия, возникшая на стыке двух фундаментальных разделов естествознания — физики и химии, устанавливает взаимосвязь между протеканием химических реакций и изменением энергии, занимается проблемами строения вещества и его свойствами в различных состояниях. В процессе становления физической химии такие ее разделы, как химическая термодинамика, кинетика и катализ, квантовая химия, электрохимия, кристаллохимия, химия твердого состояния, радиохимия и другие, выделились в самостоятельные научные направления. Каждое из этих направлений связано с другими областями химического знания и входит в определенную иерархическую систему химических наук, которая и образует современную химию. Единой универсальной связкой этих наук являются методы физической химии.

Подготовка специалистов-химиков предполагает освоение ими всех основных разделов физической химии, в том числе аппарата термодинамики и различных модельных подходов, и приобретение навыков и умений по применению этих методов на практике для решения химических задач.

Настоящее пособие обобщает многолетний опыт кафедры физической химии и является руководством для освоения модуля «Физическая химия» при подготовке к коллоквиумам, практическим занятиям по решению задач, контрольным работам и другим мероприятиям текущей и промежуточной аттестации. Каждая глава пособия включает краткую теорию, являющуюся основой решения практических задач. Однако этот вводный материал не претендует на исчерпывающую полноту и систематичность и не может заменить курса лекций и имеющуюся учебную литературу. В конце каждой главы даются типовые вопросы для коллоквиумов, контрольные вопросы для проверки умения использовать теоретический материал на практике и задачи для решения.

I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И РАВНОВЕСИЕ

1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

1.1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система — совокупность материальных тел, содержащихся внутри заданных границ, которые могут быть либо реальными, либо воображаемыми.

Системы классифицируются по свойствам:

Изолированные системы не обмениваются со средой ни веществом, ни энергией.

Закрытые системы не обмениваются со средой веществом, но обмениваются энергией.

Открытые системы обмениваются со средой и веществом, и энергией.

Закрытые системы, в свою очередь, часто подразделяют на *адиабатические* и *замкнутые*. *Адиабатические* системы не обмениваются со средой веществом, но обмениваются энергией только в форме работы. *Замкнутые* системы не обмениваются со средой веществом, но обмениваются энергией только в форме теплоты.

Энергия — общая количественная мера различных форм движения.

Внутренняя энергия системы U — полная энергия системы, состоящая из энергий всех видов движения.

Теплота Q — количество энергии, которое передается системе или отнимается от нее в виде хаотической (неупорядоченной) формы движения.

Работа W (от англ. *work*) — количество энергии, которое передается системе или отнимается от нее в виде упорядоченной формы движения.

$$\delta W = pdV \pm \sum_i F_i dx_i ,$$

где первое слагаемое представляет собой механическую работу против внешнего давления ($\delta W = F \cdot dl$, $F = p \cdot s$, $s \cdot dl = dV$), а второе коллективное слагаемое — сумму всех полезных видов работы, в том числе электрической ($\delta W = \varphi \cdot dq$), магнитного поля ($\delta W = H \cdot dB$), химической ($\delta W = \mu \cdot dn$), сил поверхностного натяжения ($\delta W = \sigma \cdot ds$) и т. д.

Выбор знаков. В термодинамике положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает увеличению U в системе, т. е. $dU > 0$. Отсюда подводимая к системе извне теплота также положительна ($\delta Q > 0$). Для магнитной, химической работы, работы по созданию поверхности и т. п. система знаков в физике совпадает с термодинамической (если $dU > 0$, то $\delta W > 0$). В то же время *в механике работа считается положительной, если система совершает работу над окружающей средой, т. е. $dU < 0$, $\delta W > 0$.*

Параметры системы — ее свойства, выраженные количественно. Важно, что эти свойства характеризуют всю систему как единое целое, состоящее из огромного числа составляющих микрочастиц. Параметры делятся на *интенсивные*, не зависящие от размера системы, и *экстенсивные*, зависящие от ее размера. Гегель в 1813 г. ввел эти понятия в труде «Наука логики».

Экстенсивные свойства обладают аддитивностью, т. е. величина экстенсивного свойства системы складывается из значений этого свойства для отдельных подсистем, из которых составлена эта система (по Гегелю, экстенсивные свойства определяются через самих себя). Примеры: объем V ; масса m ; число молей n .

Интенсивные свойства не обладают аддитивностью, а определяются в окрестностях некоторой точки в системе. Важно, что в состоянии равновесия значение интенсивного свойства одно и то же для всей системы. Примеры: давление p ; температура T ; теплоемкость c ; плотность ρ .

Состояние системы определяется заданием набора параметров с известными значениями.

Термодинамический процесс — изменение значений параметров в заданном наборе при переходе системы из начального

состояния в конечное состояние. Если начальное и конечное состояние совпадают, то такой процесс называется *циклическим*.

Состояние равновесия системы — состояние, в котором значения параметров в течение времени остаются неизменными и это не вызвано протеканием компенсирующего процесса между системой и окружающей средой.

Обратимый процесс — процесс, протекающий через последовательность бесконечно близко примыкающих друг к другу состояний равновесия.

Самопроизвольный процесс — процесс, протекающий в системе без воздействия окружающей среды.

Если свойство системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, то оно называется свойством или функцией состояния.

1.2. Математическое описание функций состояния в термодинамике

В математике функцией состояния называется функция, бесконечно малое изменение которой является полным дифференциалом. Если $z = f(x, y)$, то

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy, \quad (1.1)$$

где частные производные не обязательно являются функциями состояния.

В конечном процессе изменение функции состояния z определяется формулой Ньютона–Лейбница

$$\Delta z = \int_{z_1}^{z_2} z^n dz = F(z_2) - F(z_1), \quad (1.2)$$

где $F(z) = \frac{z^{n+1}}{n+1}$.

Согласно теореме Коши,

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right). \quad (1.3)$$

Согласно цепочному соотношению Эйлера,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1. \quad (1.4)$$

Уравнение состояния — уравнение математической связи термодинамических параметров в состоянии равновесия системы.

Различают **два типа** уравнений состояния — **термические** и **калорические**. Первые связывают температуру с другими параметрами системы, а вторые — внутреннюю энергию, энтальпию или теплоемкость (свойства, исторически определяемые в калориях) с температурой. Для такой простейшей системы, как *идеальный газ*, термическим уравнением состояния является известное уравнение Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$, а калорическим является линейное по отношению к температуре выражение для внутренней энергии $U = U_0 + C_V T$.

Первым уравнением реального газа, т. е. такого газа, между частицами которого есть взаимодействие, а сами частицы имеют ненулевой объем, было уравнение Клаузиуса $p(V - nb) = nRT$. В 1873 г. Иоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс в своей диссертационной работе предложил уравнение с учетом межмолекулярного взаимодействия:

$$\left(p + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - nb) = nRT.$$

Известны другие уравнения состояния, например, уравнение Бертло $\left(p + \frac{a}{T} \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - nb) = nRT$, уравнение вириала $pV = nRT \left(1 + \frac{c}{V} + \frac{d}{V^2} + \frac{g}{V^3} + \dots\right)$, полученное Каммерлинг — Оннесом, в котором параметры c , d и т. д. зависят от температуры.

1.3. Первое начало термодинамики и его приложения

Первый закон термодинамики постулируется в виде нескольких формулировок, каждая из которых выражает суть закона сохранения энергии в применении к термодинамическим системам:

- Вечный двигатель первого рода (совершающий работу без затрат энергии) невозможен (М. Планк).

- Энергия изолированной системы постоянна: $dU = 0$.
- Количество теплоты, подводимое к системе из окружающей среды, расходуется эквивалентно на увеличение внутренней энергии и совершение работы (Дж. Джоуль и Ю. Майер).

$$\delta Q = dU + pdV \pm \sum_i F_i dx_i. \quad (1.5)$$

Если другие виды работы, кроме работы расширения, отсутствуют (простая система), то выражение имеет простейший вид

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1.6)$$

или в условиях $p = \text{const}$

$$\delta Q = d(U + pV)_p = dH, \quad (1.7)$$

где H — новая функция состояния, энтальпия.

Для конечного процесса в открытой системе уравнение можно записать в виде

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W = Q - W = U_2 - U_1. \quad (1.8)$$

Величина W в (1.8) является суммой работ, выполняемых системой против всех сил (внешнее давление, электрическое поле, магнитное поле и т. п.), поэтому

$$\delta W = pdV + \sum_i \delta W'.$$

Аналитические выражения первого закона термодинамики (уравнения 1.5–1.7) справедливы для *любых процессов (обратимых и необратимых)*. Следует только помнить, что внутренняя энергия, теплота и работа являются экстенсивными свойствами и зависят от количества вещества в системе. Поэтому если другое не оговорено, то принятые обозначения U , Q , W будем относить к одному молю вещества, т. е. иметь дело с мольными величинами.

Если между веществами в термодинамической системе протекает химическая реакция $\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$, то внутренняя энергия такой системы выражается *калорическим уравнением состояния*

$U = f(T, V, \xi)$, где ξ — химическая переменная или, другими словами, координата химической реакции, которая определяется через изменение числа моль i -участника с v_i стехиометрическим коэффициентом в уравнении $\sum_i v_i \cdot A_i = 0$ как

$$dn_i = v_i \cdot d\xi. \quad (1.9)$$

Согласно термическому уравнению состояния, четыре внешних параметра взаимосвязаны: $V = V(T, p, \xi)$ или $p = p(T, V, \xi)$. Поэтому анализ калорического уравнения состояния в частных производных можно упростить, используя меньшее на единицу число переменных параметров. Сначала выберем в качестве переменных T , V и ξ , а затем — T , p и ξ .

Переменные T , V и ξ . Полный дифференциал внутренней энергии будет иметь вид

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi. \quad (1.10)$$

Подставим это соотношение в выражение первого закона термодинамики $\delta Q = dU + p dV$ и получим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi. \quad (1.11)$$

Обозначив коэффициенты при дифференциалах независимых переменных как

$$c_{V, \xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi}, \quad l_{T, \xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p, \quad u_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V}, \quad (1.12)$$

получим

$$\delta Q = c_{V, \xi} dT + l_{T, \xi} dV + u_{T, V} d\xi, \quad (1.13)$$

где $c_{V, \xi}$, $l_{T, \xi}$ и $u_{T, V}$ — *калорические коэффициенты*, их физическая сущность определяется теплотой, которой система обменивается с окружающей средой при различных условиях. Например, для однокомпонентной системы ($d\xi = 0$), содержащей 1 моль вещества, c_V есть *молярная теплоемкость при постоянном объеме*; l_T — *скрытая изотермическая теплота изменения объема системы*, которая

состоит из двух слагаемых: первое $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \xi}$ отражает изменение потенциальной энергии взаимодействия частиц и может быть названо внутренним давлением; второе (p) — внешнее давление.

Если между компонентами системы происходит химическое взаимодействие ($d\xi \neq 0$), то при постоянных температуре T и объеме V калорический коэффициент $u_{T, V}$ интерпретируется как *тепловой эффект химической реакции при $V = \text{const}$* или теплота, которую выделяет или поглощает система при полном (на один шаг) прохождении реакции слева направо ($\Delta\xi = 1$).

Переменные T , p и ξ . Теперь в качестве независимых параметров выберем температуру T , давление p и химическую переменную ξ . Тогда из (1.7) следует, что $dH = dU + pdV + Vdp$, что вместе с (1.6) приводит к другой аналитической записи первого начала термодинамики для простой системы:

$$\delta Q = dH - Vdp. \quad (1.14)$$

Для энтальпии $H = f(T, p, \xi)$ полный дифференциал записывается как

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi. \quad (1.15)$$

Теперь уравнение (1.14) с учетом (1.15) можно переписать как

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi - Vdp \quad (1.16)$$

или как

$$\delta Q = c_{p, \xi} dT + h_{T, \xi} dp + h_{p, T} d\xi, \quad (1.17)$$

где

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi}, \quad h_{T, \xi} = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, \xi} - V\right], \quad h_{p, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, p} \quad (1.18)$$

представляют собой калорические коэффициенты: $c_{p, \xi}$ — *теплоемкость*, $h_{T, \xi}$ — *скрытая теплота изменения давления* и $h_{p, T}$ — *теплота*

реакции, которые определяют теплообмен системы при изменении T , p и ξ и соответствующих постоянных параметрах.

Между калорическими коэффициентами, выраженными при различных переменных, существует связь. Чтобы ее установить, преобразуем равенство (1.11) в симметричное по отношению к переменным. Для этого учтем, что $V = f(T, p, \xi)$ как функция состояния и получим

$$\delta Q = \left(c_{V, \xi} + l_{T, \xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi} \right) dT + l_{T, \xi} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(u_{T, V} + l_{T, \xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p} \right) d\xi. \quad (1.19)$$

Из сравнения (1.19) с (1.17) следует искомая связь

$$\left. \begin{aligned} c_{p, \xi} &= c_{V, \xi} + l_{T, \xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi} \\ h_{T, \xi} &= l_{T, \xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi} \\ h_{T, p} &= u_{T, V} + l_{T, \xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p} \end{aligned} \right\}. \quad (1.20)$$

Здесь наибольший интерес представляет соотношение между теплоемкостями и тепловыми эффектами при p либо $V = \text{const}$.

$$c_{p, \xi} - c_{V, \xi} = l_{T, \xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi}, \quad (1.21)$$

$$h_{p, \xi} - u_{V, \xi} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p}. \quad (1.22)$$

Помимо калорических, в термодинамике широко используются термические коэффициенты. Важнейшими из них являются: коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.23)$$

коэффициент изотермического сжатия

$$\chi = -\frac{1}{V'_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (1.24)$$

коэффициент изохорного изменения давления

$$\beta = \frac{1}{p_0} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.25)$$

и адиабатический (и одновременно изоэнтальпийный) коэффициент Джоуля — Томсона

$$\gamma_{\text{ДТ}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\delta Q=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (1.26)$$

Из цепочного соотношения (1.4) с учетом $V_0 = V'_0$ и $p_0 = 1$ легко получить связь между тремя термическими коэффициентами:

$$\frac{\alpha}{\beta \cdot \chi} = 1. \quad (1.27)$$

Термические коэффициенты определяются экспериментально и позволяют вывести эмпирическое термическое уравнение состояния для конденсированных фаз.

С помощью аналитического выражения (1.6) первого начала термодинамики и определения энтальпии (1.7) можно проанализировать частные процессы. Покажем такую возможность на примере n моль идеального газа.

В *изотермическом процессе* ($T = \text{const}$) $\delta Q_T = \delta W_T = p dV$, что ведет к определению изотермической работы:

$$w_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.28)$$

В *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) теплота равна изменению энтальпии

$$\delta Q_p = dH = c_p dT, \quad (1.29)$$

а работа определяется как

$$w_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (1.30)$$

В *изохорном процессе* работа не совершается, а теплота равна изменению внутренней энергии

$$\delta Q_V = dU = c_V dT.$$

В адиабатическом процессе ($\delta Q = 0$) $dU = -\delta W$, что, во-первых, позволяет определить работу

$$W_{\delta Q=0} = \int_{T_1}^{T_2} \delta W_{\delta Q=0} = - \int_{T_1}^{T_2} c_V dT = c_V (T_1 - T_2),$$

а во-вторых, вывести уравнение адиабаты. Действительно, из $c_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0$ путем последовательного деления на T и c_V с последующим взятием неопределенного интеграла, введя адиабатический коэффициент $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$, можно получить

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, pV^{\gamma} = \text{const}', p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{const}''. \quad (1.31)$$

Частные процессы удобно представлять графически (рис. 1.1).

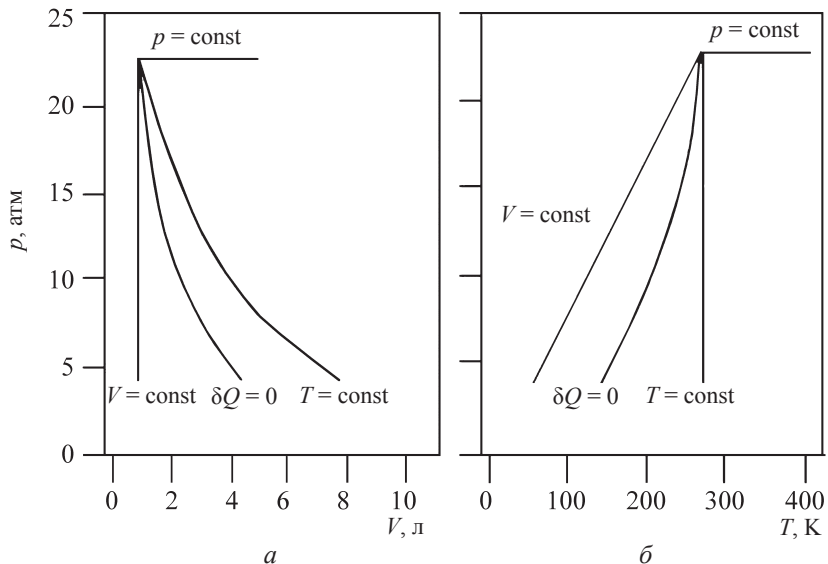


Рис. 1.1. Зависимость давления от объема (а) и температуры (б) в различных частных процессах с участием идеального газа

Большой наклон адиабаты по сравнению с изотермой (см. рис. 1.1) в координатах « p – V » объясняется соотношением тангенсов угла наклона $|tg \alpha|_{\delta Q=0} = \gamma \frac{p}{V} > |tg \alpha|_{T=\text{const}} = \frac{p}{V}$, так как c_p всегда больше c_V .

В процессе химических превращений происходит изменение энергии системы, обусловленное тем, что значения внутренней энергии продуктов и исходных реагентов различны. В результате реакции выделяется или поглощается теплота и совершается работа.

1.4. Законы термохимии

Раздел термодинамики, экспериментально изучающий тепловые эффекты в ходе химических реакций, называется *термохимией*. Если реакция протекает при постоянном объеме и при этом не совершается механической, электрической и других видов работы, то при $T = \text{const}$ (1.6) ее можно записать как

$$\int_1^2 (\delta Q)_V = \int_1^2 dU = \Delta U = Q_V. \quad (1.32)$$

Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа расширения, а все другие виды работ отсутствуют, то изменение энтальпии в ходе реакции будет равно теплоте:

$$\int_1^2 (\delta Q)_p = \int_1^2 d(U + pV) = \int_1^2 dH = \Delta H = Q_p. \quad (1.33)$$

Смысл соотношений (1.32) и (1.33) состоит в том, что теплота реакции, поглощаемая (выделяемая) при постоянном объеме или давлении, равна изменению соответствующей термодинамической функции состояния и не зависит от пути процесса. Данная закономерность была эмпирически открыта Г. Гессом в 1840 г., еще до формулировки первого начала термодинамики Джоулем и Майером, и поэтому носит его имя. Закон Гесса гласит: *тепловой эффект химической реакции в условиях $V, T = \text{const}$, либо $p, T = \text{const}$ не зависит от пути процесса, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Из закона Гесса вытекает очень важное для химии следствие: энтальпия (теплота) реакции ΔH_p равна сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции $\sum_j \nu_j \Delta H_j$ за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ $\sum_i \nu_i \Delta H_i$:

$$\Delta H_p = \sum_j \nu_j \Delta H_j - \sum_i \nu_i \Delta H_i, \quad (1.34)$$

где ν_j — стехиометрические коэффициенты продуктов; ν_i — стехиометрические коэффициенты исходных веществ.

Поскольку энтальпия является функцией состояния, то нет необходимости знать (табулировать) значения теплот всех возможных реакций; достаточно иметь сведения об энтальпиях минимума реакций, из которых можно получить все остальные. Подобный минимум представляет собой стандартные энтальпии образования соединений из простых веществ и/или сгорания соединений. Эти величины табулируются в различных термодинамических справочниках.

Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f, 298}^0$ — теплота, выделяемая (поглощаемая) при образовании 1 моль вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартных состояниях.

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta H_{сг, 298}^0$ — теплота, поглощаемая (выделяемая) при полном сгорании 1 моль вещества в атмосфере кислорода при 1 атм. (Продуктами реакции сгорания обычно являются высшие оксиды CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и др. Исключение составляет сгорание азотсодержащих соединений, для которых продуктом сгорания является молекулярный азот N_2 .)

Стандартная энтальпия реакции ΔH_{298}^0 — теплота, поглощаемая (выделяемая) в стандартных условиях при взаимодействии определенного числа молей реагентов, задаваемого уравнением реакции. Кроме теплот реакций термохимия занимается изучением теплот различных процессов, например, фазовых переходов, растворения и т. п.

Теплота растворения твердого кристаллического вещества в жидком растворителе определяется в основном суммой двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации ионов (атомов или молекул) растворяемого вещества молекулами растворителя. Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих двух процессов дает теплоту (изменение энтальпии) процесса растворения соли. Значения теплот растворения зависят от концентрации соли в растворе и от того, были ли смешиваемые компоненты вначале взяты в чистом виде. Теплота, сопровождающая

процесс изотермического растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной концентрацией, называется *интегральной теплотой растворения* ΔH_m .

Температурная зависимость энтальпии (теплоты) реакции при постоянном давлении получается непосредственно из определения калорического коэффициента c_p (см. уравнение (1.18)). Для химической реакции с тепловым эффектом ΔH можно записать

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta c_p, \quad (1.35)$$

где $\Delta c_p = \sum_j \nu_j \cdot c_{pj} - \sum_i \nu_i \cdot c_{pi}$ — изменение теплоемкости по уравнению реакции.

Из уравнения (1.35) получаем интегральное выражение

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT, \quad (1.36)$$

известное как закон Кирхгофа. Взятие интеграла в (1.36) зависит от характера зависимости теплоемкости участников реакции от температуры. В ряде случаев в узком температурном интервале можно принять, что $\Delta c_p \approx \text{const}$. Тогда интегрирование ведет к простой зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p \cdot (T_2 - T_1). \quad (1.37)$$

В общем случае необходимо представить зависимость теплоемкости от температуры в виде температурного ряда, например

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3. \quad (1.38)$$

Для реакции получаем

$$\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^3. \quad (1.39)$$

Подставляя (1.39) в (1.36) и интегрируя от $T_1 = 298$ К до $T_2 = T$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a_0 (T - 298) + \Delta a_1 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + \\ + \Delta a_2 \frac{(T^3 - 298^3)}{3} - \Delta a_3 (T^{-1} - 298^{-1}). \end{aligned} \quad (1.40)$$

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Первое начало термодинамики. Термохимия»

1. Основные понятия химической термодинамики: термодинамическая система (изолированная, замкнутая, открытая); состояние системы; процесс (обратимый, необратимый, циклический); свойства системы (экстенсивные, интенсивные); внутренняя энергия, теплота, работа; свойства (функции) состояния и математическое описание изменения этих свойств; первый закон термодинамики и его различные формулировки; аналитическое выражение первого закона термодинамики для различных систем; роль трудов Ю. Майера и Д. Джоуля в формулировании этого закона.

2. Применение первого закона термодинамики для анализа различных обратимых процессов (изотермический, изохорический, изобарический и адиабатический) с участием идеального газа. Аналитическое и графическое представление циклических процессов. Расчет работы и теплоты в различных процессах и циклах.

3. Калорические коэффициенты ($c_{V,\xi}$, $l_{T,\xi}$, $u_{T,V}$ и $c_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$, $h_{T,p}$) и связи между ними.

4. Термические коэффициенты (α , β , χ , $k_{\text{т}}$) и связи между ними.

5. Применение первого закона термодинамики к системам, в которых протекают химические взаимодействия. Правило Гесса как следствие первого закона термодинамики. Соотношение между теплотами реакций при постоянном объеме и постоянном давлении.

6. Стандартные энтальпии образования веществ, стандартные теплоты химических реакций (сгорания, нейтрализации и др.). Примеры расчетов тепловых эффектов химических реакций по таблицам стандартных энтальпий образования и сгорания веществ.

7. Зависимость теплот реакций от температуры. Дифференциальная и интегральная формы уравнения Кирхгофа.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Приведите примеры интенсивных и экстенсивных свойств; свойств (функций) состояния и свойств (функционалов) процесса.

2. Покажите математические следствия, применимые к анализу изменений свойств состояния термодинамической системы. На примере 1 моль идеального газа покажите, что объем (температура) является свойством состояния, а теплота — нет.

3. Запишите аналитическое выражение для закона сохранения энергии на примере изолированной и открытой систем.

4. На примере простейшей системы (n моль идеального газа в цилиндре с поршнем) показать, что работа и теплота не являются свойствами состояния.

5. На примере простейшей системы определите работу и теплоту в различных процессах (изотермическом, изохорическом, изобарическом и адиабатическом).

6. Выведите уравнение адиабаты для 1 моль идеального газа. Докажите, что при изотермическом и адиабатическом переходе идеального газа кривые изотермы и адиабаты пересекаются лишь в одной точке.

7. Имеется два цилиндра с поршнем, снабженные манометром и термометром. Известно, что в одном из них находится одноатомный, а в другом — двухатомный газ. Как экспериментально установить атомарность газов?

8. При температуре 300 К идеальный газ изотермически и обратно расширяется от 10^{-2} до 10^{-1} м³. Теплота этого процесса составляет 17,23 кДж. Поглощается или выделяется теплота газом? Сколько молей газа участвует в процессе?

9. Цикл Майера состоит из последовательности следующих переходов (процессов): изохорический нагрев, изотермическое расширение и изобарическое сжатие. Постройте этот цикл в координатах p – V , p – T и V – T . Рассчитайте работу данного цикла.

10. Цикл Карно состоит из двух адиабатных и двух изотермических переходов. Постройте этот цикл в координатах p – V , p – T и V – T . Рассчитайте работу данного цикла.

11. Цикл Стирлинга состоит из двух изотермических и двух изохорных переходов. Постройте этот цикл в координатах p – V , p – T и V – T . Рассчитайте работу данного цикла.

12. Цикл Отто состоит из последовательности следующих переходов (процессов): адиабатическое сжатие, изохорический нагрев, адиабатическое расширение, изохорическое охлаждение. Постройте этот цикл в координатах p – V , p – T и V – T . Рассчитайте работу данного цикла.

13. Цикл Джоуля состоит из последовательности следующих переходов (процессов): адиабатическое сжатие, изобарическое расширение, адиабатическое расширение, изобарическое сжатие. Постройте этот цикл в координатах p – V , p – T и p – T . Рассчитайте работу данного цикла.

14. Цикл Дизеля состоит из последовательности следующих переходов (процессов): адиабатическое сжатие, изобарическое расширение,

адиабатическое расширение, изохорическое охлаждение. Постройте этот цикл в координатах p – V , p – T и p – T . Рассчитайте работу данного цикла.

15. Определите физический смысл калорических коэффициентов $c_{V, \xi}$, $l_{T, \xi}$, $u_{T, V}$.

16. Определите физический смысл калорических коэффициентов $c_{p, \xi}$, $h_{T, \xi}$, $h_{T, p}$.

17. Докажите, что калорический коэффициент $h_{T, \xi} = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) - V \right]_{T, \xi}$.

18. Докажите, что калорический коэффициент $l_{T, \xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p$.

19. Докажите, что калорические коэффициенты $c_{p, \xi}$ и $c_{V, \xi}$ связаны соотношением $c_{p, \xi} = c_{V, \xi} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi}$.

20. Покажите связь между термическими коэффициентами, где

$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ — коэффициент термического расширения тела;

$\beta = \frac{1}{p_0} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ — изохорный коэффициент изменения давления;

$\chi = -\frac{1}{V'_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ — коэффициент изотермического сжатия.

21. Для 1 моль этанола ($\rho = 0,79$ г/см³ при 273 К и 1 атм) в интервале температур 273–323 К и давлений 1–1000 атм коэффициент термического расширения определяется соотношением $\alpha(\text{K}^{-1}) = a \cdot (1 - b \cdot p)$, а коэффициент сжатия равен $\chi(\text{атм}^{-1}) = c \cdot [1 + d \cdot (T - 273)]$. Найдите уравнение состояния этанола, если известно, что $a = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $b = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$, $c = 7,22 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$, и $d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

22. С помощью уравнения состояния жидкого этанола, полученного в предыдущей задаче, определите, насколько следует повысить температуру 1 моль этанола от начального значения (273 К) при неизменном объеме, $V_0 = V_{273}$, чтобы его давление увеличилось от 1 до 100 атм.

23. С помощью уравнения состояния жидкого этанола, полученного в задаче 21, определите изменение объема 1 моль этанола при его нагреве от 273 до 323 К при давлении 1 атм.

24. С помощью уравнения состояния жидкого этанола, полученного в задаче 21, определите изменение объема 1 моль этанола при его сжатии от 1 до 1000 атм при 273 К.

25. Для фреона коэффициент Джоуля — Томпсона $K_{\text{ДТ}} = 1,2$ К/атм. Какого перепада давления между компрессором и холодильной камерой

(куда поступает фреон) нужно достичь, чтобы температура жидкости понизилась на 18 градусов?

26. Дайте строгое термодинамическое обоснование правила Гесса. Могут ли тепловые эффекты одной и той же реакции, проведенной при постоянном давлении и при постоянном объеме, отличаться. При утверждении (или отрицательном) ответах привести конкретные примеры.

27. Сжигание 1 моль угарного газа в кислороде проводят при 298 К в условиях $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Рассчитайте разницу между тепловыми эффектами Q_V и Q_p . Изменится ли эта разница (если да, то насколько) при повышении температуры до 400 К.

28. Сжигание 1 моль метана в кислороде проводят при 298 К в условиях $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Рассчитайте разницу между тепловыми эффектами Q_V и Q_p . Изменится ли эта разница (если да, то насколько) при повышении температуры до 400 К.

29. Для некоторой реакционной системы температурные зависимости суммарных теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции показаны на рис. 1.2. Представьте графически в координатах $\Delta H - T$ температурную зависимость теплового эффекта данной реакции.

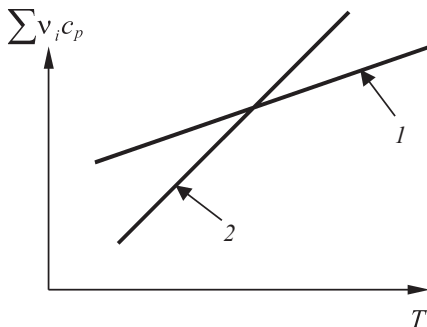


Рис. 1.2. Температурные зависимости суммарных теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции:

1 — продукты; 2 — исходные вещества

30. В каких системах, где протекают химические реакции, повышение температуры приводит к увеличению теплового эффекта? Покажите, в каких случаях тепловой эффект реакции не будет зависеть от температуры.

31. Газы O_2 , CO_2 и Ar смешиваются в объемных соотношениях 10 : 3 : 6 при 298 К и общем давлении 1 атм. Рассчитайте парциальные давления компонентов газовой смеси.

32. 140 г азота находятся при 400 К и давлении 1 атм. Рассчитайте работу при изотермическом расширении газа (считая его идеальным) до объема 200 л.

33. 106,5 г хлора находятся при температуре 273 К и давлении 1 атм. Найти изменение внутренней энергии и теплоту при изохорном уменьшении давления до 0,6 атм.

34. 80 г кислорода при 27 °С занимают объем 5 л. Найти работу и конечный объем кислорода при изобарном охлаждении на 3 °С.

35. В резервуаре при 298 К находится неизвестный газ. Возможно, это либо азот, либо аргон. При внезапном расширении 5 л этого газа до объема 6 л его температура снизилась на 20 °С. Какой газ содержится в резервуаре?

36. Изобразите графически термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \rightarrow 2$ — изотермическое расширение; $2 \rightarrow 3$ — изобарическое охлаждение; $3 \rightarrow 1$ — изохорическое нагревание в координатах p – V , T – V и p – T .

37. Изобразите графически термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \rightarrow 2$ — изобарическое нагревание; $2 \rightarrow 3$ — изохорическое охлаждение; $3 \rightarrow 4$ — изобарическое охлаждение; $4 \rightarrow 1$ — изотермическое сжатие в координатах p – V , T – V и p – T .

38. 1 моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при $T = 100$ °С. Рассчитайте W , Q , ΔU и ΔH в этом процессе, если удельная теплота испарения воды равна 2260 Дж/г.

39. Определите количество воды для охлаждения 1930 кг масляной кислоты (C_3H_7COOH) от 90 до 50 °С, если температура воды в теплообменнике повышается от 18 до 50 °С. Принять теплоемкости воды и масляной кислоты равными 75,31 Дж/(моль · К) и 178 Дж/(моль · К) соответственно.

40. 4,8 г магния растворили в избытке соляной кислоты. Рассчитать работу и изменение внутренней энергии в результате реакции при $T = 289$ К и $p = 1$ атм, если $\Delta H_f^\circ(Mg^{2+}) = -146,75$ кДж/моль.

41. Определите теплоемкость идеального газа в следующих процессах:

$$pV^2 = \text{const};$$

$$p^2V = \text{const};$$

$$p/V = \text{const}.$$

42. Выразите полный дифференциал давления через коэффициент термического расширения и коэффициент изотермического сжатия.

43. Для газа, подчиняющегося закону Ван-дер-Ваальса $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$, рассчитайте изменение внутренней энергии в процессе обратимого

изотермического расширения 1 моль газа от V_1 до V_2 . Определите теплоту и работу этого процесса.

44. Тепловой эффект реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$, протекающей в открытом сосуде при 400 К и 1 атм, составляет 89,03 кДж. Как будет отличаться от этого значения тепловой эффект, если реакцию проводить при той же температуре, но в закрытом сосуде?

45. Будут ли отличаться (если да, то насколько) тепловые эффекты при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ (298 К) реакций: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ и $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

46. Стандартные теплоты образования газообразных CO и H_2O соответственно равны $-110,5$ и $-241,8$ кДж/моль. Вычислить тепловой эффект реакции $\text{C}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2$ при 1000 К, если молярные теплоемкости участвующих в реакции веществ выражаются уравнениями:

$$c_p(\text{C}) = 11,9 + 10,95 \cdot 10^{-3}T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$c_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$c_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

47. Для некоторой химической реакции изменение теплоемкости как функции от температуры выражается уравнением: $\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$, где $\Delta a > 0$, $\Delta b > 0$, $\Delta c > 0$. Как будет выглядеть график зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры?

48. Для некоторой химической реакции в определенном температурном интервале сумма теплоемкостей исходных веществ больше суммы теплоемкостей продуктов реакции и остается одной и той же величиной во всем температурном интервале. Изобразите зависимость $\Delta H = f(T)$ в данном температурном интервале.

2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Направленность процессов. Энтропия. Цикл Карно

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность различных форм энергии, в частности, внутренней энергии, теплоты и работы. Он делает возможным составление энергетического баланса в различных процессах, но не позволяет предсказать направление, в котором они будут протекать самопроизвольно. Что же определяет направление самопроизвольного процесса? Можно привести примеры, показывающие, что U или H не являются критериями направленности самопроизвольных процессов. Идеальный газ самопроизвольно расширяется в вакуум; однако если это расширение является изотермическим, то, следовательно, внутренняя энергия системы не изменяется. Второй закон термодинамики является законом рассеяния энергии и вводит новую функцию состояния — *энтропию* (S), которая показывает, в каком направлении осуществляется рассеивание энергии при переходе изолированной системы из одного состояния в другое.

Энтропия была введена Клаузиусом в 1865 г. в результате анализа обратимого цикла Карно, состоящего из двух адиабат и двух изотерм (рис. 2.1).

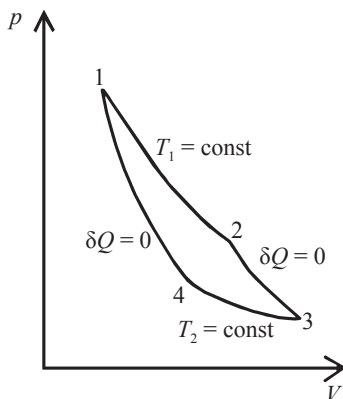


Рис. 2.1. Цикл Карно

Применяя первое начало термодинамики к циклу Карно, получаем работы всех частных процессов цикла:

$$W_{1-2} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1, \quad (2.1)$$

$$W_{2-3} = c_V (T_1 - T_2), \quad (2.2)$$

$$W_{3-4} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_2, \quad (2.3)$$

$$W_{4-1} = c_V (T_2 - T_1). \quad (2.4)$$

Тогда КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, равен:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (2.5)$$

Из уравнений адиабат $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ и $T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ выражаем отношения объемов $\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)$ или $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$ и подставляем в уравнение (2.5):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}. \quad (2.6)$$

Из (2.6) вытекает, что сумма теплот, приведенных к температуре, в цикле Карно равна нулю:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.7)$$

Любой цикл можно разбить в пределе на бесконечно большое количество элементарных циклов Карно, с суммой приведенных теплот

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0, \quad (2.8)$$

которая по определению равна интегралу по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.9)$$

При этом подынтегральное выражение в уравнении (2.9) представляет собой полный дифференциал новой функции состояния, которую Клаузиус назвал энтропией S .

Итак, можно записать

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.10)$$

Равенство (2.10) является аналитической формулировкой второго начала термодинамики для обратимых процессов, так как получено при анализе обратимого цикла. Для необратимых (самопроизвольных) изменений системы равенство превращается в неравенство, а второй закон термодинамики выражается аналитически в виде равенства-неравенства Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.11)$$

Знак больше в выражении (2.11) можно объяснить тем, что теплота (работа) обратимого процесса всегда больше теплоты (работы) необратимого. Важно понимать, что теплота, входящая в уравнения (2.10) и (2.11), это та теплота, которой система обменивается с окружающей средой. Если протекает самопроизвольный процесс, то в системе возникает внутренняя теплота, не компенсированная внешним теплообменом. Клаузиус ввел эту теплоту и назвал ее некомпенсированной, что позволило ему переписать аналитическое выражение второго начала термодинамики в виде строгого равенства

$$dS = \frac{\delta_e Q}{T} + \frac{\delta_i Q}{T}, \quad (2.12)$$

где $\delta_e Q$ и $\delta_i Q$ — теплота внешнего теплообмена и некомпенсированная теплота соответственно.

2.2. Калорические выражения второго начала термодинамики. Связь энтропии с другими термодинамическими свойствами

Выразив в уравнениях (1.13) и (1.17) теплоту из уравнения (2.10), получаем соответственно 1-е и 2-е калорическое выражение второго начала термодинамики:

$$TdS = c_{V,\xi}dT + l_{T,\xi}dV + u_{T,V}d\xi, \quad (2.13)$$

$$TdS = c_{P,\xi}dT + h_{T,\xi}dp + h_{P,T}d\xi. \quad (2.14)$$

Поделив обе части уравнений (2.13) и (2.14) на температуру, получаем связь энтропии с калорическими коэффициентами:

$$dS = \frac{c_{V,\xi}}{T}dT + \frac{l_{T,\xi}}{T}dV + \frac{u_{T,V}}{T}d\xi, \quad (2.15)$$

$$dS = \frac{c_{P,\xi}}{T}dT + \frac{h_{T,\xi}}{T}dp + \frac{h_{P,T}}{T}d\xi. \quad (2.16)$$

Кроме того, из уравнений (2.15) и (2.16) вытекает большое число важных соотношений, связывающих энтропию с другими свойствами системы.

В качестве примера рассмотрим изменение энтропии при отсутствии химического превращения ($\xi = \text{const}$). С учетом определения калорических коэффициентов перепишем уравнение (2.15):

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2.17)$$

Теперь воспользуемся теоремой Коши для энтропии как функции состояния:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right]_V, \quad (2.18)$$

что дает сначала

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \frac{1}{T^2} p, \quad (2.19)$$

а затем, после приведения подобных членов, позволяет получить важное термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.20)$$

Из сопоставления (2.17) и (2.20) вытекает соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (2.21)$$

известное как 3-е уравнение Максвелла.

С учетом определения калорических коэффициентов перепишем уравнение (2.16) при отсутствии химического превращения ($\xi = \text{const}$):

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp, \quad (2.22)$$

и, применив теорему Коши по аналогии с предыдущим примером, получим другое важное термодинамическое тождество:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.23)$$

Теперь, сопоставляя уравнения (2.22) и (2.23), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.24)$$

известное как 4-е уравнение Максвелла.

Воспользовавшись цепочным соотношением Эйлера (1.4) и определением термических коэффициентов (1.23)–(1.25), соотношения для частных производных энтропии (2.21) и (2.24) можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \beta = \frac{\alpha}{\chi_T}, \quad (2.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\alpha \cdot V_0 = -\beta \cdot \chi \cdot V_0. \quad (2.26)$$

Проиллюстрируем применение термодинамического тождества (2.20) в термодинамике. Например, покажем, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема при постоянной температуре. Действительно, из (2.20) вытекает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (2.27)$$

Воспользовавшись термическим уравнением состояния 1 моль идеального газа $pV = RT$, получаем искомое

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial\left(\frac{RT}{V}\right)}{\partial T}\right]_V - p = \frac{RT}{V} - p = 0.$$

Очевидно, что из соотношения (2.23) для идеального газа следует $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$, это означает, что его энтальпия не зависит от давления при постоянной температуре.

2.3. Изменение энтропии в простейших процессах с участием идеального газа

Определенное интегрирование дифференциальных соотношений (2.17) и (2.22) позволяет соответственно получить выражения для расчета изменения мольной энтропии идеального газа при изменении термодинамических параметров:

$$\Delta S = c_{V,\xi} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.28)$$

$$\Delta S = c_{p,\xi} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.29)$$

Однако удобно представить изменение энтропии графически в различных координатах. В этом случае уместно неопределенное интегрирование уравнений (2.17) и (2.22), которое позволяет получить соответственно зависимость энтропии от температуры и объема:

$$S = c_{V,\xi} \cdot \ln T + R \ln V + \text{const}, \quad (2.30)$$

и зависимость энтропии от температуры и давления:

$$S = c_{p,\xi} \cdot \ln T - R \ln p + \text{const}'. \quad (2.31)$$

Зависимости (2.30) и (2.31) легко представить графически для частных процессов в различных координатах. Рассмотрим для примера цикл (рис. 2.2), состоящий из последовательности изотермического, изохорического и адиабатического процессов с участием 1 моль идеального газа.

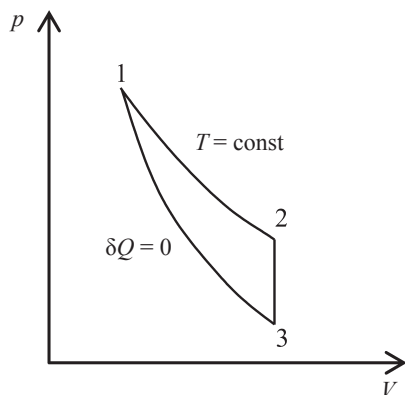


Рис. 2.2. Зависимость давления от объема 1 моль идеального газа в циклическом процессе

Последовательно применяя уравнения (2.30) и (2.31) к частным процессам цикла (рис. 2.2), легко построить цикл для энтропии, представленный на рис. 2.3 в различных координатах.

Рис. 2.3, *г* приведен потому, что площадь фигуры, изображенной на этом рисунке, по графическому смыслу интеграла равна теплоте цикла, изображенного на рис. 2.2.

2.4. Изменение энтропии при смешении идеальных газов

Легко представить себе следующий мысленный эксперимент. Два газа первоначально находятся в двух разных сосудах (n_1 моль одного газа занимают объем V_1 первого сосуда при давлении p_1 и n_2 моль второго газа занимают объем V_2 второго при давлении p_2),

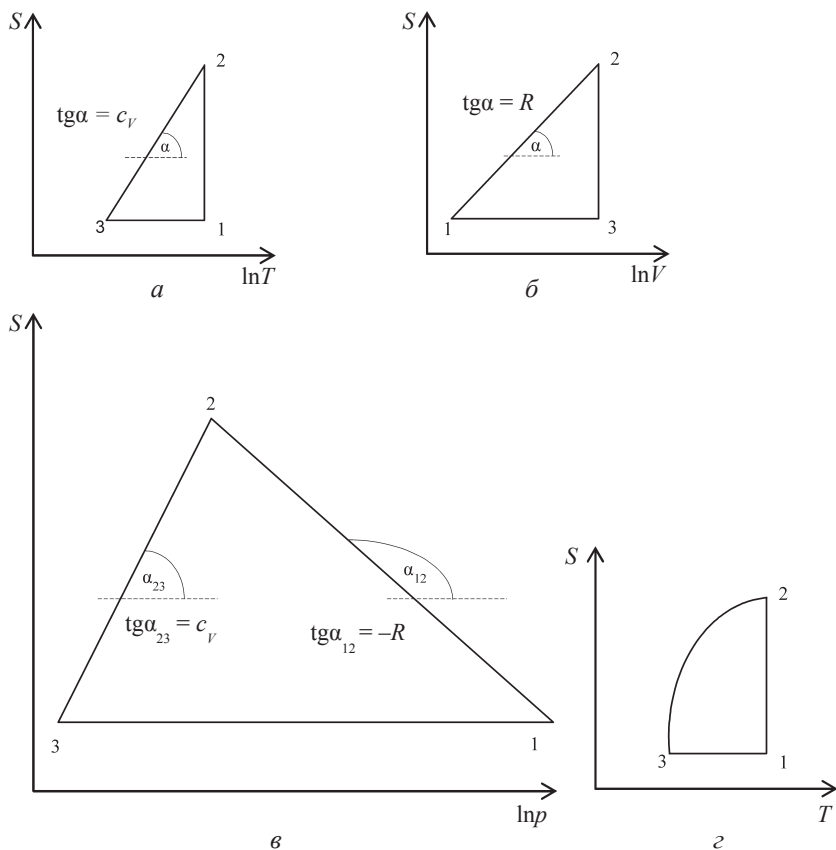


Рис. 2.3. Зависимость энтропии идеального газа в цикле (рис. 2.2) от различных параметров:

a — $\ln T$; $б$ — $\ln V$; $в$ — $\ln p$; $г$ — T

разделенных непроницаемой перегородкой и помещенных в термостат при постоянной температуре T . При удалении перегородки газы самопроизвольно смешиваются, что приводит к формулировке второго начала термодинамики в виде неравенства Клаузиуса $dS > \frac{\delta Q}{T}$ и, как следствие, к неопределенности в изменении

энтропии. Однако смешение газов можно осуществить в процессе обратимого изотермического расширения двух газов от начальных объемов V_1 и V_2 до суммарного $V_1 + V_2$ в цилиндрическом сосуде. Для этого перегородку следует заменить на соприкасающиеся бесконечно тонкие полупроницаемые поршни, так что поршень, находящийся со стороны первого газа, будет проницаем для молекул этого газа и непроницаем для молекул второго газа, и такими же свойствами будет обладать второй поршень. То есть обратимо разводя поршни из среднего в крайние положения, можно обеспечить искомое смешение газов. Изменение энтропии в результате изотермического обратимого расширения двух газов можно рассчитать по уравнению (2.28) с учетом числа моль n_1 и n_2 :

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.32)$$

Если принять, что $p_1 = p_2 = p_{\text{общ}}$ и в результате смешения давление не меняется, а увеличение объема компенсируется полностью увеличением числа частиц в смеси, то

$$V_1 = \frac{n_1 R T}{p_{\text{общ}}}, \quad V_2 = \frac{n_2 R T}{p_{\text{общ}}} \quad \text{и} \quad V_1 + V_2 = \frac{(n_1 + n_2) R T}{p_{\text{общ}}}.$$

Подстановка выражений для объемов в (2.32) дает

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (2.33)$$

С учетом определения мольной доли уравнение (2.33) можно представить в виде

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_{\text{общ}} R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (2.34)$$

а для мольной энтропии смешения — в виде

$$\Delta \underline{S}_{\text{см}} = \Delta \underline{S}_1 + \Delta \underline{S}_2 = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.35)$$

Как следует из уравнений (2.34)–(2.35), энтропия смешения всегда положительная величина.

2.5. Изменение энтропии в процессах с участием реального газа

В качестве примера рассмотрим изотермическое расширение 1 моль реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.36)$$

В общем виде изменение энтропии с объемом определяется уравнением Максвелла (2.21), что предполагает дифференцирование (2.36) по температуре при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (2.37)$$

Разделив переменные, можно проинтегрировать (2.37) и считать искомое изменение:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V-b} dV = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}. \quad (2.38)$$

2.6. Изменение энтропии в процессе нагревания и при фазовых переходах индивидуальных веществ

По Гиббсу, под фазой понимают гомогенную часть гетерогенной системы, отделенную от других частей физической границей раздела, состав, химические и физические свойства которой либо неизменны, либо меняются монотонно.

Понятно, что индивидуальные чистые вещества в различных агрегатных состояниях представляют собой различные фазы. Например, вода, H_2O , может существовать в различных агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твердом. Соответственно для нее определены газообразная (пар), жидкая и твердая (лед) фазы. Переход из одного агрегатного состояния в другое называется фазовым переходом (термодинамическая классификация фазовых переходов будет обсуждаться в другой главе). Если внешнее давление постоянное, то фазовый переход осуществляется при неизменной

температуре, которая называется температурой фазового перехода. Изменение энтропии в элементарном обратимом фазовом переходе определяется вторым началом термодинамики в виде равенства Клаузиуса

$$dS_{\text{ф.п.}} = \frac{\delta Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} . \quad (2.39)$$

Для конечного фазового перехода, как правило, для 1 моль или единичной массы вещества с учетом постоянства давления можно записать

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} . \quad (2.40)$$

Изменение энтропии при нагревании индивидуального вещества в различных условиях, либо $p = \text{const}$, либо $V = \text{const}$, можно рассчитать из частных производных $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$ соответственно. Для примера рассмотрим нагревание индивидуального вещества при постоянном давлении. Изменение энтропии при нагревании от T_1 до T_2 определяется следующим интегралом:

$$\Delta S = S_2(T_2) - S_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} , \quad (2.41)$$

решение которого (см. разд. 1.1) зависит от характера зависимости теплоемкости вещества от температуры. В ряде случаев в узком температурном интервале можно принять, что $c_p \approx \text{const}$. Тогда интегрирование ведет к простой зависимости энтропии от температуры

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (2.42)$$

В общем случае необходимо представить зависимость теплоемкости от температуры в виде температурного ряда, данного, например, в (1.38). Подставляя (1.38) в (2.41) и интегрируя, например, от $T_1 = 298 \text{ К}$ до $T_2 = T$, получаем

$$\Delta S = a_0 \ln \frac{T}{298} + a_1(T - 298) + a_2 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} - a_3 \frac{(T^{-2} - 298^{-2})}{2} . \quad (2.43)$$

2.7. Вычисление абсолютных значений энтропии

Рассмотрим в качестве примера определение абсолютной энтропии этилена C_2H_4 при внешнем давлении 1 атм и температуре 298 К. Для этого представим себе процесс нагрева 1 моль чистого этилена от 0 К до 298 К и определим изменение энтропии в этом процессе:

$$\Delta S = S_{298}^0 - S_0^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{c_p(тв)dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_k} \frac{c_p(ж)dT}{T} + \frac{\Delta H_k}{T_k} + \int_{T_k}^{298} \frac{c_p(г)dT}{T}. \quad (2.44)$$

Первое слагаемое в (2.44) соответствует изменению энтропии при нагревании твердого этилена от 0 К до температуры его плавления, 104 К. Второе слагаемое определяет изменение энтропии при плавлении этилена, а четвертое — при его испарении при температуре 169 К. Третье слагаемое соответствует изменению энтропии при нагревании жидкого этилена, пятое — газообразного. Искомое изменение энтропии от температуры легко рассчитать, если известны изменения теплоемкости этилена в соответствующих агрегатных состояниях, которые определяются в калориметрическом эксперименте. Подставив соответствующие температурные зависимости теплоемкости в уравнение (2.44) и взяв интегралы, получаем, что для этилена $\Delta S = S_{298}^0 - S_0^0 = 221,2$ Дж/(моль · К). Таким образом, абсолютная энтропия этилена C_2H_4 при внешнем давлении 1 атм и температуре 298 К может быть рассчитана, если известна его энтропия при 0 К. Эта проблема была решена Планком, который сформулировал следующий постулат: *энтропия идеального кристалла индивидуального чистого вещества при 0 К равна 0*. Что это так, становится понятным из статистического смысла энтропии, который установил Л. Больцман, сформулировав связь между энтропией и термодинамической вероятностью системы в виде

$$S = k \ln W, \quad (2.45)$$

где k — константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Термодинамической вероятностью называется число микросостояний системы, удовлетворяющих данному макросостоянию (состоянию термодинамического равновесия), которое рассчитывается по следующей формуле:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots N_n!}, \quad (2.46)$$

где N — число частиц в системе, а $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_n$ — число частиц на 1, 2, ..., i , ..., n -ом уровне энергии.

При 0 К в идеальном кристалле все частицы колеблются с одной частотой — основной частотой колебаний ν_0 , или, другими словами, находятся на одном уровне энергии, что приводит к равной единице термодинамической вероятности, согласно (2.46). Это, в свою очередь, приводит к нулевой энтропии в формуле Больцмана (2.45).

Таким образом, энтропия, в отличие от внутренней энергии и энтальпии, определяется как абсолютная величина. В нашем примере абсолютная энтропия этилена $S_{298}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})) = 221,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Второе начало термодинамики»

1. Вводные концепции и предпосылки принципа рассеивания энергии. Самопроизвольный и несамопроизвольный процесс. Формулировки второго начала термодинамики. Цикл Карно. Понятие энтропии по Р. Клаузиусу. Аналитическое выражение второго закона термодинамики. Приведенная теплота, некомпенсированная теплота. Изменение энтропии систем, в которых протекают необратимые процессы.

2. Объединенные выражения (аналитические и калорические) первого и второго начала термодинамики. Основные соотношения термодинамики в дифференциальном виде для $S = f(T, V, \xi)$ и $S = f(T, p, \xi)$. Связь энтропии с термическими и калорическими коэффициентами.

3. Изменение энтропии в простейших процессах (примеры для системы, содержащей n молей идеального газа): изохорическом, изобарическом, изотермическом, адиабатическом. Изменение энтропии в процессах с участием реальных газов. Энтропия изотермического смешения двух газов.

4. Изменение энтропии индивидуальных веществ при нагревании. Энтропия фазовых переходов. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии. Стандартная энтропия вещества. Вычисление абсолютных значений стандартной энтропии для веществ в различных агрегатных состояниях на основе экспериментальных данных. Изменение энтропии в химических реакциях. Зависимость изменения энтропии в химических реакциях от температуры.

5. Статистический характер энтропии. Макроскопические и микроскопические состояния системы. Термодинамическая вероятность. Связь энтропии и термодинамической вероятности по Л. Больцману.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. В чем ограниченность первого начала термодинамики?

2. Запишите аналитическое выражение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов.

3. Теплота является функцией процесса или, другими словами, функционалом. Покажите, что приведенная к температуре теплота $\delta Q/T$ в обратимых процессах становится функцией состояния.

4. Понятие энтропии. Энтропия в открытых и изолированных системах. Принцип возрастания энтропии.

5. Запишите объединенное выражение первого и второго начал термодинамики в виде калорических дифференциальных уравнений.

6. Докажите соотношения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\chi}.$$

7. Докажите соотношения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\beta \cdot \chi.$$

8. Докажите справедливость соотношений:

$$c_p = c_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad c_p - c_V = T \frac{\alpha^2}{\chi}.$$

9. Воспользуйтесь тем, что dS является полным дифференциалом, и найдите, чему равны частные производные $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$.

10. Раскройте статистический смысл энтропии. Определите понятия макро- и микропараметров, макро- и микросостояний, термодинамической вероятности. Формула для расчета энтропии по Л. Больцману.

11. Выведите выражения для расчета изменения энтропии простейшей системы (1 моль идеального газа) в частных процессах (изотермическом, изохорическом, изобарическом и адиабатическом).

12. Изменения энтропии в процессах фазовых переходов. Как изменится энтропия изолированной системы, в которой обратимо кристаллизуется жидкая фаза?

13. Укажите, в каких процессах и при каких условиях изменение энтропии может быть равно работе процесса.

14. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая у нагревателя, полностью превращается в работу?

15. Постулат М. Планка. Абсолютные значения стандартных энтропий веществ. Изменение энтропии химических реакций в стандартных условиях. Зависимость энтропии реакции от температуры.

16. Изобразите в координатах $p - V$, $T - V$ и $S - \ln T$ термодинамический цикл, состоящий из следующих последовательных процессов: $1 \rightarrow 2$ — изотермического, $2 \rightarrow 3$ — изобарического, $3 \rightarrow 1$ — адиабатического.

17. Цикл Дизеля состоит из последовательности переходов (процессов): адиабатическое сжатие, изобарическое расширение, адиабатическое расширение, изохорическое охлаждение. Постройте этот цикл в координатах $p = p(V)$, $S = S(\ln T)$, $S = S(\ln V)$, $S = S(\ln p)$ и $T = T(S)$.

18. В цилиндре с поршнем находится 1 моль идеального газа. Система совершает циклический процесс, состоящий из последовательных переходов: $1 \rightarrow 2$ — изотермическое расширение, $2 \rightarrow 3$ — адиабатическое расширение, $3 \rightarrow 4$ — изотермическое сжатие, $4 \rightarrow 1$ — адиабатическое сжатие. Построить цикл в координатах $p = p(V)$, $S = S(\ln T)$ и $T = T(S)$. Доказать, что КПД цикла $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

19. Цикл Отто состоит из последовательности переходов (процессов): адиабатическое сжатие, изохорический нагрев, адиабатическое расширение и изохорическое охлаждение. Постройте цикл в координатах $V = V(T)$, $S = S(\ln T)$ и $T = T(S)$. Выразите КПД цикла через T_1 , T_2 , T_3 , T_4 и степень сжатия $\epsilon = V_1/V_2$.

20. Вычислите изменение энтропии (при $T = 298$) при соединении двух баллонов, содержащих азот и кислород, при следующих начальных условиях: $V_{O_2} = 10$ л, $p_{O_2} = 10$ атм, $V_{N_2} = 15$ л, $p_{N_2} = 25$ атм.

21. Два сосуда, разделенные краном и имеющие одинаковые объемы, $V_1 = V_2 = 1$ л (при $p = 1$ атм и $T = 298$ К), содержат водород и хлор соответственно. В темноте газы смешиваются, а затем под воздействием света протекает химическая реакция. Определите общее изменение энтропии системы. Для решения воспользуйтесь справочником.

22. Определите изменение энтропии при кристаллизации 1 моль переохлажденной до -10 °С воды ($p_{\text{общ}} = 1$ атм). Для решения воспользуйтесь справочником.

23. Найдите выражение для внутренней энергии и энтропии 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

24. Моль идеального газа адиабатически расширяется от объема V_1 до объема V_2 в вакууме. Вычислить изменение энтропии для этого процесса.

25. Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, выведите уравнение адиабаты (изоэнтропы).

26. Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, вычислите разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

27. Коэффициент термического расширения воды α при 4 °С меняет знак и в интервале температур $0 < T$ °С < 4 является отрицательной величиной. Покажите, что в этом температурном интервале вода охлаждается при адиабатическом сжатии, а не нагревается, как другие жидкости и все газы.

28. Покажите, что теплоемкость c_V не зависит от объема у тех веществ, для которых давление линейно зависит от температуры.

29. Найти изменение энтропии при изотермическом сжатии 1 моль паров бензола при 80 °С от $0,4053 \cdot 10^5$ до $1,013 \cdot 10^5$ Н/м² с последующей конденсацией и охлаждением жидкого бензола до 60 °С. Температура кипения бензола равна 80 °С. Мольная теплота испарения бензола составляет $30,88$ кДж/моль, удельная теплоемкость жидкого бензола — $1,799$ Дж/(г · К).

30. Вычислить изменение энтропии 1 моль одноатомного идеального газа для процесса, представленного графиком на рис. 2.4.

31. В термически изолированный сосуд, содержащий 5 кг жидкой воды при 30 °С, вносят 1 кг снега, температура которого -10 °С. Вычислить изменение энтропии системы, если теплота плавления снега — $333,3$ Дж/г; удельная теплоемкость снега — $2,008$ Дж/(г · К); удельная теплоемкость воды — $4,184$ Дж/(г · К).

32. В калориметр, содержащий лед массой $m_1 = 100$ г при -10 °С, погружают брусок меди массой $m_1 = 300$ г, нагретый до 227 °С. После некоторого времени установилось равновесие. Определить изменение энтропии системы

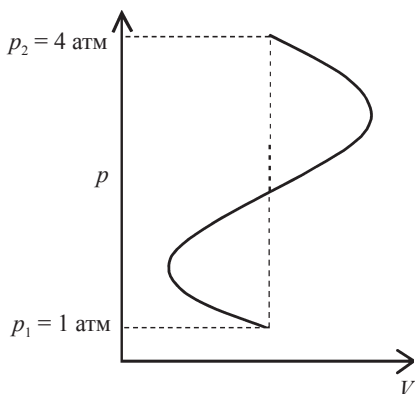


Рис. 2.4. Путь прохождения процесса в координатах « p – V »

в целом. Теплообменом с окружающей средой следует пренебречь. Принять $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) = 38,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $c_p(\text{Cu}, \text{тв}) = 24,51 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $\Delta H_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) = 6016,8 \text{ Дж}/\text{моль}$.

33. Вычислите изменение энтропии при разделении 1 моль воздуха при $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ на чистые кислород и азот (по условию состав воздуха — 21 об.% кислорода и 79 об.% азота).

34. Рассчитать мольную энтропию окиси углерода при 200°C и $50,67 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если энтропия при 25°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна $197,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а зависимость мольной теплоемкости от температуры $c_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,45 \cdot T^2$.

35. Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль ацетона от 25°C до 100°C , если удельная теплота испарения ацетона равна $514,6 \text{ Дж/г}$, температура кипения равна 56°C , мольные теплоемкости жидкого ацетона $c_p(\text{ж}) = 125 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и паров ацетона $c_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3}T - 63,5 \cdot 10^{-6}T^2$.

36. Теплоемкость меди c_p равна $24,51 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ при температуре 298 К и давлении 1 атм. Определите теплоемкость меди при постоянном объеме c_V , если ее плотность равна $8,9 \text{ г/см}^3$, коэффициенты термического расширения и изотермического сжатия равны $0,86 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ соответственно.

37. Определите изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса ($b = 0,039 \text{ л/моль}$), от $V_1 = 20 \text{ л}$ до $V_2 = 30 \text{ л}$ при 298 К .

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

3.1. Критерии направленности самопроизвольных процессов в неизолированных системах

Второе начало термодинамики определяет, что энтропия изолированной системы ($U, V = \text{const}$) возрастает в самопроизвольном процессе или, другими словами, дает критерий направленности самопроизвольного процесса ($dS > 0$) _{U, V} и достижения равновесия ($dS = 0$) _{U, V} в *изолированных системах*. Однако чаще всего мы имеем дело с системами, которые не являются изолированными и для которых простой перенос принципа возрастания энтропии непригоден. Второе начало термодинамики позволяет определить помимо энтропии новые термодинамические функции, изменение которых в определенных условиях может служить критерием развития самопроизвольных процессов и достижения равновесия в неизолированных системах.

Понятие характеристических функций в термодинамику впервые ввел Массье в 1869 г., но позднее Гиббс дал им несколько иную физико-математическую трактовку и показал эффективность их применения в решении многих задач и проблем термодинамики.

Характеристическими называют такие термодинамические функции состояния, по изменению которых в определенных условиях можно судить о направлении и глубине протекания (состоянии равновесия) самопроизвольных процессов, а через производные различного порядка этих функций наиболее просто и в явном виде можно выражать все термодинамические параметры и свойства системы. Характеристическими функциями, например, являются внутренняя энергия и энтальпия системы. Покажем это.

Внутренняя энергия. Объединив первое начало термодинамики в виде уравнения (1.6) со вторым в виде равенства Клаузиуса (2.10) и выразив дифференциал внутренней энергии, получаем

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.1)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $U = f(S, V)$ равен:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (3.2)$$

Из сравнения (3.1) и (3.2) получаем, что первые производные от внутренней энергии по энтропии и объему равны $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические свойства системы. Вторые производные в соответствие с теоремой Коши равны, и также равны обратные им величины

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) известно как первое уравнение Максвелла. Уравнений Максвелла четыре (с другими двумя — (2.21) и (2.24) мы уже познакомились во второй главе), и они примечательны тем, что позволяют связать изменение энтропии, с одной стороны, с изменением объема либо давления, а с другой — с соответствующими термическими коэффициентами.

Зависимость внутренней энергии от энтропии и объема удобно представить графически, зная знаки первых $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T > 0, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p < 0 \right)$ и вторых производных $\left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{c_V} > 0, \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0 \right)$. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.1.

Из предшествующего анализа следует, что внутренняя энергия соответствует второй части определения характеристической функции.

Покажем теперь, что она удовлетворяет и первой части определения. Действительно, объединяя уравнения (1.6) и (2.12), получаем равенство

$$dU - TdS + pdV = -\delta_i Q, \quad (3.4)$$

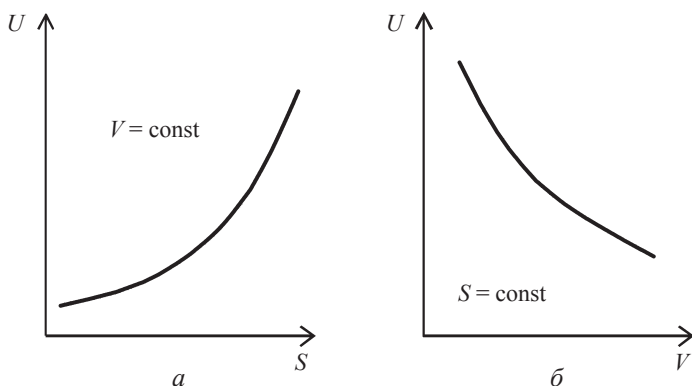


Рис. 3.1. Зависимость внутренней энергии от энтропии (а) и объема (б)

которое в условиях постоянства энтропии и объема, с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда положительна, преобразуется в выражение

$$(dU)_{S,V} = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.5)$$

в котором знак меньше соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а равенство — состоянию равновесия в системе с постоянными энтропией и объемом.

Таким образом, внутренняя энергия соответствует и второй части определения, а следовательно, она является характеристической функцией с естественными переменными S и V .

Энтальпия. Объединив первое начало термодинамики в виде уравнения (1.14) со вторым в виде равенства Клаузиуса (2.10) и выразив дифференциал энтальпии, получаем

$$dH = TdS + Vdp. \quad (3.6)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $H = f(S, p)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp. \quad (3.7)$$

Из сравнения (3.6) и (3.7) получаем, что первые производные от энтальпии по энтропии и давлению равны: $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические свойства системы. Вторые производные в соответствии с теоремой Коши равны и также равны обратные им величины:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S. \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) известно как второе уравнение Максвелла.

Зависимость энтальпии от энтропии и давления также удобно представить графически, зная знаки первых $\left(\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T > 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V > 0 \right)$ и вторых производных $\left(\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{c_p} > 0, \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0 \right)$. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.2.

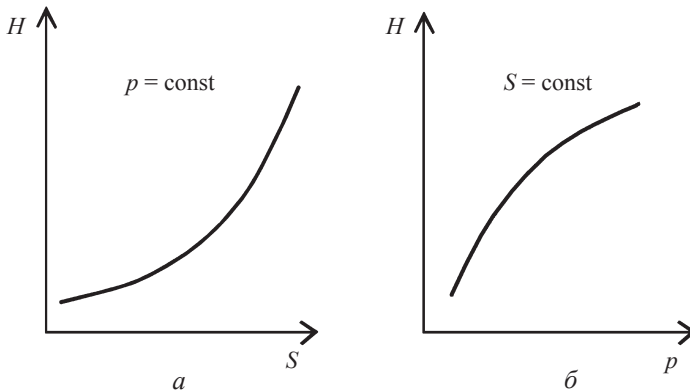


Рис. 3.2. Зависимость энтальпии от энтропии (а) и давления (б)

Из предшествующего анализа следует, что энтальпия соответствует второй части определения характеристической функции.

Покажем теперь, что она удовлетворяет и первой части определения. Действительно, объединяя уравнения (1.14) и (2.12), получаем равенство

$$dH + TdS + Vdp = -\delta_i Q, \quad (3.9)$$

которое в условиях постоянства энтропии и давления, с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда положительна, преобразуется к выражению

$$(dH)_{S,p} = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.10)$$

в котором знак меньше соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а равенство — состоянию равновесия в системе с постоянными энтропией и давлением.

Таким образом, энтальпия соответствует и второй части определения, а следовательно, она является характеристической функцией с естественными переменными S и p .

Функция Гельмгольца. Запишем уравнение (3.4) для условия постоянства температуры и объема ($T, V = \text{const}$) с учетом свойства суммы дифференциалов:

$$d(U - TS) = -\delta_i Q. \quad (3.11)$$

В уравнении (3.11) под знаком полного дифференциала находится линейная комбинация внутренней энергии, энтропии и температуры, которая по определению является новой функцией состояния — функцией Гельмгольца:

$$F = U - TS. \quad (3.12)$$

Тогда (3.11) можно переписать с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда положительна:

$$d(F)_{T,V} = -\delta_i Q \leq 0. \quad (3.13)$$

Знак меньше в (3.13) соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а равенство — состоянию равновесия

в системе с постоянными значениями температуры и объема. Таким образом, функция Гельмгольца соответствует первой части определения характеристической функции. Покажем, что она удовлетворяет и второй части определения. Для этого запишем полный дифференциал F , принимая во внимание определение (3.12):

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (3.14)$$

и подставим предварительно выраженный из (3.14) полный дифференциал внутренней энергии в уравнение (3.1). После сокращения получим термодинамический вид полного дифференциала функции Гельмгольца:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (3.15)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $F = f(T, V)$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.16)$$

Из сравнения (3.15) и (3.16) получаем, что первые производные функции Гельмгольца по температуре и объему равны: $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$ и $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические свойства системы. Вторые производные в соответствии с теоремой Коши равны, что сразу дает ранее выведенное 3-е соотношение Максвелла (2.21).

Зависимость функции Гельмгольца от температуры и объема удобно представить графически, зная знаки первых $\left(\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S < 0, \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p < 0 \right)$ и вторых производных $\left(\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -\frac{c_V}{T} < 0, \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0 \right)$. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.3.

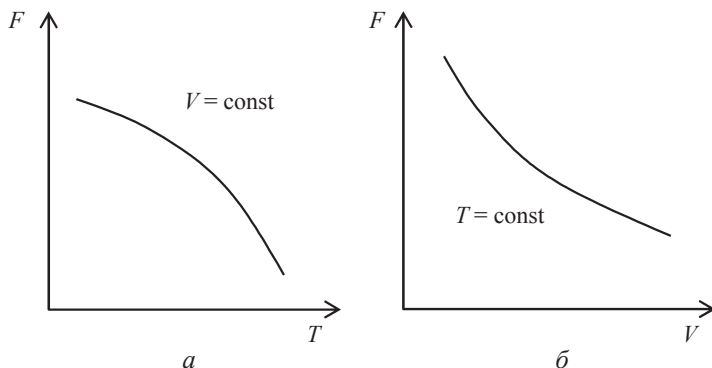


Рис. 3.3. Зависимость функции Гельмгольца от температуры (а) и объема (б)

Таким образом, из предшествующего анализа следует, что функция Гельмгольца соответствует второй части определения характеристической функции.

Функция Гиббса. Запишем уравнение (3.9) для условия постоянства температуры и давления ($T, p = \text{const}$) с учетом свойства суммы дифференциалов:

$$d(H - TS) = -\delta_i Q. \quad (3.17)$$

В уравнении (3.17) под знаком полного дифференциала находится линейная комбинация энтальпии, энтропии и температуры, которая по определению является новой функцией состояния — функцией Гиббса:

$$G = H - TS. \quad (3.18)$$

Тогда (3.17) можно переписать с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда неотрицательная величина:

$$d(G)_{T, p} = -\delta_i Q \leq 0. \quad (3.19)$$

Знак меньше в (3.19) соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а равенство — состоянию равновесия в системе с постоянными значениями температуры и давления. Таким образом, функция Гиббса соответствует первой части определения характеристической функции. Покажем, что она удовлетворяет и второй части определения. Для этого запишем полный дифференциал G , принимая во внимание определение (3.18):

$$dG = dH - TdS - SdT, \quad (3.20)$$

и подставим предварительно выраженный из (3.20) полный дифференциал энтальпии в уравнение (3.6). После сокращения получим термодинамический вид полного дифференциала функции Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (3.21)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $G = f(T, p)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.22)$$

Из сравнения (3.21) и (3.22) получаем, что первые производные функции Гиббса по температуре и объему равны: $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ и $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические свойства системы. Вторые производные в соответствии с теоремой Коши равны, что сразу дает ранее выведенное 4-е соотношение Максвелла (2.24).

Зависимость функции Гиббса от температуры и давления удобно представить графически, зная знаки первых $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S < 0$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V > 0$ и вторых производных $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0$, $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.4.

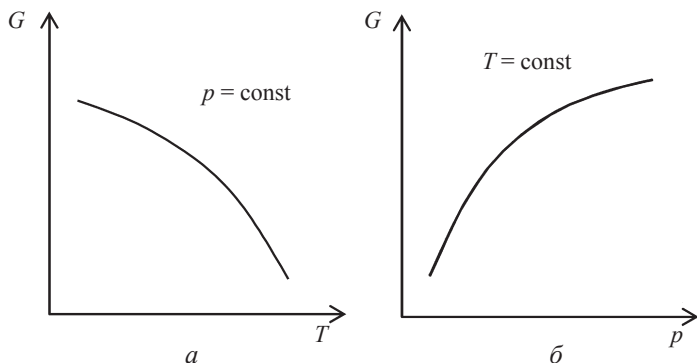


Рис. 3.4. Зависимость функции Гиббса от температуры (а) и давления (б)

Таким образом, из предшествующего анализа следует, что функция Гиббса соответствует второй части определения характеристической функции.

3.2. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах

В предыдущем разделе мы рассмотрели характеристические термодинамические функции на примере неизолированных систем без изменения состава. В случае же открытой системы изменение состава возможно как за счет обмена по веществу с окружающей средой, так и за счет протекания химической реакции в самой системе. Рассмотрим эти случаи по отдельности.

3.2.1. Изменение состава без протекания химической реакции

В этом случае внутренняя энергия системы зависит не только от энтропии и объема, как своих естественных переменных, но также и от состава:

$$U = f(S, V, n_1^e, n_2^e, \dots, n_i^e, \dots, n_k^e), \quad (3.23)$$

где n_i^e — число моль i -компонента, на которое состав системы изменился за счет обмена по веществу с окружающей средой. Отметим, что все k числа моль компонентов не зависимы друг от друга.

По определению функции состояния мы можем записать полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) было впервые введено Гиббсом в 1875 г. и называется фундаментальным уравнением термодинамики. Его можно переписать с учетом значений частных производных по естественным переменным:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.25)$$

Фундаментальные уравнения можно записать и для других характеристических функций:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (3.26)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (3.27)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.28)$$

Частные производные, стоящие в уравнениях (3.25)–(3.28) под знаком суммы, определяют по Гиббсу химический потенциал i -компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (3.29)$$

Химический потенциал i -компонента — это изменение данной характеристической функции при добавлении в бесконечно большую систему 1 моль i -компонента в условиях закрепления естественных переменных этой функции и постоянства состава.

В химической термодинамике особое значение имеет определение химического потенциала через функцию Гиббса, так как он представляет собой парциальную мольную величину этой функции.

С учетом определения химического потенциала фундаментальные уравнения (3.25)–(3.28) можно переписать. Например, (3.28) можно записать как

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.30)$$

Остальные уравнения можно переписать аналогично.

3.2.1.1. Зависимость химического потенциала от давления

Для определения зависимости химического потенциала от давления необходимо продифференцировать его по этому параметру:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (3.31)$$

Производная $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ представляет собой парциальный мольный объем i -компонента:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i. \quad (3.32)$$

В случае однокомпонентной или идеальной системы эта величина просто равна мольному объему компонента:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \underline{V}_i. \quad (3.33)$$

Таким образом, для идеальной смеси или однокомпонентной системы

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \underline{V}_i. \quad (3.34)$$

Рассмотрим два случая.

С л у ч а й 1: идеальная газовая смесь.

Чтобы определить интегральную зависимость химического потенциала i -компонента идеальной газовой смеси, необходимо

разделить переменные в дифференциальном уравнении (3.34) и затем его проинтегрировать:

$$\int_{\mu_i^0(p^0)}^{\mu_i(p_i)} d\mu_i = \int_{p_i^0}^{p_i} \underline{V}_i dp, \quad (3.35)$$

где интегрирование ведется от стандартного состояния, определяемого стандартным давлением p_i^0 при произвольной температуре, до произвольного состояния с произвольным давлением p_i . Заменяв объем из уравнения Менделеева — Клапейрона и проинтегрировав, получаем зависимость химического потенциала i -компонента идеальной газовой смеси от давления:

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^0(p_i^0) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (3.36)$$

где подлогарифмическое выражение представляет собой так называемое приведенное давление, которое является безразмерной величиной и численно совпадает с давлением, выраженным в атмосферах, так как $p_i^0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$.

Таким образом, химический потенциал i -компонента идеальной газовой смеси строго термодинамически определяется только через приведенное (к стандартному) давление.

С л у ч а й 2: чистый индивидуальный компонент в твердом состоянии.

Чтобы определить зависимость химического потенциала индивидуального компонента в твердом состоянии от давления, необходимо снова взять интегралы из уравнения (3.35). Примем, что при не очень больших давлениях (до 20 000 атм) объем твердого тела не зависит от внешнего давления. В этом случае интегрирование дает искомую зависимость от давления:

$$\mu_i(p) = \mu_i^0(p^0) + \underline{V}_i(p - p^0). \quad (3.37)$$

Проиллюстрируем использование выражения (3.37) в химической термодинамике. Например, известно, что алмаз, обладающий гексагональной кристаллической решеткой, является термодинамически устойчивой полиморфной формой углерода при высоких давлениях, тогда как при стандартном давлении и при комнатной

температуре он представляет собой метастабильную фазу углерода, а графит — стабильную. Определим давление, при котором алмаз становится термодинамически стабильным при температуре 298 К.

Рассмотрим изотермический переход алмаза в графит:

$$C_{\text{алм}} \Rightarrow C_{\text{гр}}, \quad (3.38)$$

для которого изменение функции Гиббса в стандартных условиях определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta \mu_{298}^0 = \mu_{298}^0(\text{гр}) - \mu_{298}^0(\text{ал}) = 0 - 2,834 \text{ кДж/моль} = \\ &= -2,384 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

где стандартный химический потенциал углерода, как наиболее устойчивой формы простого вещества равен нулю. Из (3.39) следует, что термодинамически алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит при стандартных условиях. Поэтому задача сводится к нахождению давления, при котором изменение функции Гиббса (химического потенциала) в процессе (3.38) становится равным нулю при 298 К.

Для этого воспользуемся уравнением (3.34), записав его для изменения химического потенциала:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_{298}}{\partial p} \right)_T = \Delta V_{\text{алм} \rightarrow \text{гр}}, \quad (3.40)$$

где $\Delta V_{\text{алм} \rightarrow \text{гр}} = V_{\text{гр}} - V_{\text{алм}} = \frac{M_c}{\rho_{\text{гр}}} - \frac{M_c}{\rho_{\text{алм}}} = \frac{(\rho_{\text{алм}} - \rho_{\text{гр}})M_c}{\rho_{\text{алм}}\rho_{\text{гр}}}$ соответствует

изменению мольного объема при переходе из алмаза в графит: $\rho_{\text{алм}} = 3,513 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{гр}} = 2,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $M_c = 0,012 \text{ кг/моль}$.

Разделив переменные, представим (3.40) в интегральной форме:

$$\int_{\Delta \mu_{298}^0(p^0)}^{\Delta \mu_{298}^0(p)=0} d\Delta \mu_i = \int_{p^0}^p \Delta V dp. \quad (3.41)$$

Взяв интегралы в (3.41), получаем

$$\Delta \mu_{298}(p) = \Delta \mu_{298}^0(p^0) + \Delta V_{\text{алм} \rightarrow \text{гр}}(p - p^0) = 0. \quad (3.42)$$

Подставив в (3.42) все значения, приведенные выше, и решив уравнение относительно давления, получаем, что алмаз становится термодинамически стабильным при давлении $1,4965 \cdot 10^9$ Па или 14 770 атм.

3.2.1.2. Зависимость химического потенциала от температуры

Для определения зависимости химического потенциала от температуры необходимо продифференцировать его по этому параметру:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T}\right)_{p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i}\right)_{p, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (3.43)$$

Производная $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ представляет собой парциальную мольную энтропию i -компонента:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \overline{S}_i. \quad (3.44)$$

В случае однокомпонентной или идеальной системы эта величина просто равна мольной энтропии компонента:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p} = \underline{S}_i. \quad (3.45)$$

Таким образом, для идеальной смеси или однокомпонентной системы

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -\underline{S}_i. \quad (3.46)$$

Уравнения (3.43), (3.44) и (3.46) определяют зависимость химического потенциала компонента в различных случаях.

Часто в термодинамике используют так называемую приведенную функцию Гиббса, $\frac{G}{T}$. Определим зависимость этой функции от температуры в дифференциальной форме:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p T - G}{T^2} = \frac{-S \cdot T - H + S \cdot T}{T^2} = -\frac{H}{T^2}. \quad (3.47)$$

Выражение (3.47) называется уравнением Гиббса — Гельмгольца. Применяв его для приведенного химического потенциала, получим еще одну форму зависимости химического потенциала от температуры:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\bar{H}_i}{T^2}, \quad (3.48)$$

где \bar{H}_i представляет собой парциальную мольную энтальпию i -компонента.

3.2.2. Изменение состава с протеканием химической реакции

Если между веществами в термодинамической системе протекает химическая реакция $\sum_i \nu_i \cdot A_i = \sum_j \nu_j \cdot A_j$, то химическая переменная или, другими словами, координата химической реакции ξ определяется через изменение числа моль i -исходного реагента и j -продукта с ν_i и ν_j стехиометрическими коэффициентами, соответственно, следующим образом:

$$-\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} = d\xi. \quad (3.49)$$

Поэтому изменение числа моль в фундаментальных уравнениях (3.25)–(3.28) можно выразить через химическую переменную следующим образом:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi, \quad (3.50)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi, \quad (3.51)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi, \quad (3.52)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (3.53)$$

Выразив произведение TdS из (3.50) с учетом аналитических выражений второго начала (2.12) и первого начала, $\delta_e Q = dU + pdV$, термодинамики, получаем для некомпенсированной теплоты, возникающей при необратимом протекании химической реакции:

$$\delta_i Q = - \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (3.54)$$

Некомпенсированная теплота определяет энтропию, возникающую в системе при протекании необратимой химической реакции:

$$d_i S = \frac{\delta_i Q}{T}. \quad (3.55)$$

Подстановка (3.54) в (3.55) дает

$$d_i S = \frac{1}{T} \left[- \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \right] d\xi. \quad (3.56)$$

Поделив левую и правую части (3.56) на дифференциал времени $d\tau$, получаем выражение

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{1}{T} \left[- \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \right] \frac{d\xi}{d\tau} \quad (3.57)$$

для скорости возникновения энтропии в системе с необратимой реакцией, протекающей со скоростью $\frac{d\xi}{d\tau}$. Величина, стоящая в квадратных скобках, будет положительной, так как скорости возникновения энтропии и химической реакции являются положительными величинами, и представляет собой химическое сродство

$$A = - \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i, \quad (3.58)$$

введенное в 1922 г. Теофилом де Донде.

Химическое сродство — термодинамическая сила, под действием которой вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом. Стоит отметить, что уравнение (3.57) является фундаментальным уравнением неравновесной химической термодинамики.

Как правило, химические реакции протекают при постоянных либо объеме и температуре, либо давлении и температуре.

В условиях $T, V = \text{const}$ полный дифференциал функции Гельмгольца с учетом (3.52) и (3.54) определяется как

$$dF = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.59)$$

что приводит к важному критерию протекания химических реакций и достижения в них равновесия:

$$\left[\frac{\partial F}{\partial \xi} \right]_{T, V} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = -\delta_i Q \leq 0. \quad (3.60)$$

В условиях $T, p = \text{const}$ полный дифференциал функции Гиббса с учетом (3.53) и (3.54) определяется как

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.61)$$

что дает критерий протекания химических реакций и достижения равновесия:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{T, p} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = -\delta_i Q \leq 0. \quad (3.62)$$

Знак «меньше» в выражениях (3.60) и (3.62) соответствует самопроизвольному протеканию реакции, знак «равенства» — достижению равновесия.

3.3. Расчет изменения функции Гиббса в химической реакции

Перепишем выражение полного дифференциала функции Гиббса для условий $T, p = \text{const}$:

$$dG = dH - TdS. \quad (3.63)$$

Это выражение определяет элементарное изменение функции Гиббса в реакции на бесконечно малый шаг. При протекании реакции на один шаг изменение функции Гиббса определяется как

$$\Delta G_{T, p} = \Delta H_{T, p} - T\Delta S_{T, p}. \quad (3.64)$$

В стандартных условиях ($p^0 = 1$ атм) соответствующее изменение определяется стандартными изменениями энтальпии (тепловой эффект) и энтропии в химической реакции. Так как соответствующая информация табулирована в справочниках для 298 К, то на первом

шаге целесообразно рассчитать стандартное изменение функции Гиббса при этой температуре:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0. \quad (3.65)$$

Изменение функции Гиббса при произвольной температуре можно рассчитать с помощью (3.64), воспользовавшись интегральной формой закона Кирхгофа (1.36) и выражением для температурной зависимости энтропии, которое в случае изменения энтропии в химической реакции записывается как

$$\left[\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta c_p}{T}, \quad (3.66)$$

где Δc_p является изменением теплоемкости при протекании химической реакции, которое рассчитывается согласно (1.39).

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Термодинамические потенциалы и характеристические функции в термодинамике»

1. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах. Функции Гельмгольца и Гиббса, их физический смысл и условия, в которых изменения этих функций становятся критериями направленности и достижения конечного состояния (равновесия) при протекании самопроизвольных процессов. Принципы равновесия Гиббса.

2. Термодинамические потенциалы. Функции Гиббса и Гельмгольца как изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы соответственно.

3. Характеристические функции в обратимых и необратимых процессах. Показать, для каких переменных параметров внутренняя энергия, энтальпия, функции Гельмгольца и Гиббса становятся характеристическими функциями (обратимые изменения состояния). Проанализировать свойства частных производных характеристических функций. Уравнения Максвелла.

4. Графические зависимости характеристических функций от естественных переменных: $U(S, V)$, $H(S, p)$ и $F(T, V)$, $G(T, p)$.

5. Зависимости функций Гельмгольца и Гиббса от температуры. Уравнения Гиббса — Гельмгольца.

6. Стандартные изменения функции Гиббса в химических реакциях. Зависимость изменения функции Гиббса в химических реакциях от температуры. Примеры вычисления изменений функции Гиббса с использованием таблиц стандартных термодинамических свойств участников реакций (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 и $c_p = f(T)$).

7. Характеристические функции для открытых термодинамических систем (с переменным составом компонентов). Химический потенциал компонента. Физический смысл химического потенциала i -го компонента. Зависимость химического потенциала компонента от температуры и давления.

8. Термодинамические системы с химическим взаимодействием компонентов (общий случай: необратимые или обратимые изменения состояния). Химическое сродство. Характеристические функции в реакционных системах. Связь между химическим сродством и химическими потенциалами реагентов.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

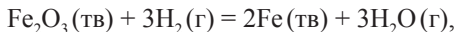
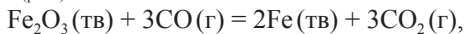
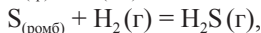
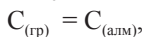
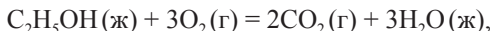
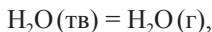
1. Покажите, в каких условиях изменения функций Гельмгольца и Гиббса становятся критерием направленности и равновесия (конечного состояния) самопроизвольных процессов.

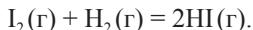
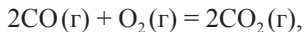
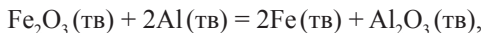
2. Один моль жидкости переходит в пар при постоянных T и p . Каково соотношение между ΔF и ΔG для этого процесса?

3. Для одного моля идеального одноатомного газа определите в стандартных условиях значения F , G и H .

4. Для одного моля идеального двухатомного газа определите в стандартных условиях значения F , G и H .

5. Используя справочные термодинамические данные, рассчитайте изменения стандартных энтальпии, энтропии и функции Гиббса в следующих химических реакциях (условия стандартные):





6. Покажите, в каком направлении протекает каждая из приведенных в примере 5 реакций при 298 К. Какая из вычисленных величин указывает на степень (характер) влияния температуры на протекание реакции?

7. Определить в интервале 298–800 К температурную зависимость $\Delta G_T^0 = \Delta G(T)$ реакции разложения хлористого аммония $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) = \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$ и оценить температуру, при которой реакция начинает протекать самопроизвольно ($p = 1$ атм).

8. Энтальпия окисления графита $\text{C}_{(\text{гр})} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ в стандартных условиях $\Delta H_{(1)} = -393,522$ кДж/моль. Энтальпия окисления азота по реакции $\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}_2$ — $\Delta H_{(2)} = +33,095$ кДж/моль. Постройте графические зависимости в координатах $\left(\frac{G}{T}\right)_p - \left(\frac{1}{T}\right)$.

9. Покажите, для каких переменных параметров состояния внутренняя энергия (U) системы становится характеристической функцией. Нарисуйте графики зависимостей U от этих параметров и на их примере дайте трактовку частных производных.

10. Покажите, для каких переменных параметров состояния энтальпия (H) системы становится характеристической функцией. Нарисуйте графики зависимостей H от этих параметров и на их примере дайте трактовку частных производных.

11. Покажите, для каких переменных параметров состояния внутренняя энергия (F) системы становится характеристической функцией. Нарисуйте графики зависимостей F от этих параметров и на их примере дайте трактовку частных производных.

12. Покажите, для каких переменных параметров состояния внутренняя энергия (G) системы становится характеристической функцией. Нарисуйте графики зависимостей G от этих параметров и на их примере дайте трактовку частных производных.

13. Определить изменения ΔF и ΔG при изотермическом ($T = 298$ К) расширении идеального газа от $V_1 = 1$ л ($p_1 = 3$ атм) до $V_2 = 2$ л.

14. Для одного моля реального газа, подчиняющегося уравнению состояния $pV = \left(1 + \frac{a}{V}\right)RT$, определить изменение функции Гельмгольца при его изотермическом обратимом расширении.

15. Для одного моля реального газа, подчиняющегося уравнению состояния $pV = \left(1 + \frac{a}{V}\right)RT$, определить изменение функции Гиббса при его изотермическом обратимом расширении.

16. Доказать соотношения: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$.

17. Доказать соотношения: а) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\beta_V p_0 - p$; б) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\alpha_p V_0$.

18. Доказать соотношения: а) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha_p}{\chi_T}$; б) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\beta_V p_0 \cdot \chi_T V_0$.

19. Две одинаковые болванки из свинца и меди ($m = 500$ г) помещаются при 298 К в пресс-форму. При сжатии от 1 до 1000 атм болванки превращаются в изделие. Принять, что металлы пластичны и отношение $\frac{V_{p=1}}{V_{p=1000}} \approx 1$ (близко к единице). Найдите изменение внутренней энергии, энтальпии, энтропии, функции Гельмгольца и Гиббса при квазистатическом изотермическом сжатии заготовок из Pb и Cu. Для решения воспользуйтесь следующими данными: $\alpha_p(\text{Pb}) = 0,861 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_p(\text{Cu}) = 0,501 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\rho(\text{Pb}) = 11,334 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Cu}) = 8,62 \text{ г/см}^3$.

20. При 25 °С молярный объем воды определяется соотношением $V = a + bp + cp^2 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для интервала давлений $0 < p$, атм < 1000), $a = 18,066$, $b = -0,000715$, $c = 0,000000046$. Изобарический коэффициент термического расширения воды $\alpha_p V_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = d + g \cdot p \text{ см}^3/(\text{град} \cdot \text{моль})$ ($d = 0,0045$, $g = 0,0000014$). Определить работу, необходимую для сжатия 1 моль воды от 1 до 1000 атм при 25 °С и найти изменение ее внутренней энергии в этом процессе.

21. Покажите, что для одного моля идеального газа справедливы соотношения: а) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}$; б) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T}$.

22. Покажите, что для одного моля реального газа, подчиняющемуся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$, справедливы соотношения: а) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V - b}$; б) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT - p(V - b)}{(V - b)}$.

23. Покажите, что для одного моля реального газа, подчиняющемуся уравнению состояния $pV = RT\left(1 + \frac{a}{V}\right)$, справедливы соотношения:

а) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R(V+a)}{V^2}$; б) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT(V+a)}{V^2} - p$.

24. Докажите неравенства $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$.

25. Покажите, что следующие процессы являются необратимыми: а) свободное адиабатическое расширение газа от объема V до объема $V + dV$; б) адиабатическое расширение газа из состояния с давлением p до давления $p + dp$.

26. Выразите коэффициент $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$, определяющий изменение температуры при обратимом адиабатическом расширении газа, через параметры состояния и теплоемкость.

27. Выразите коэффициент Джоуля — Томсона $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ через параметры состояния, коэффициент термического расширения и теплоемкость произвольного газа.

28. Выразите коэффициент Джоуля $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ через параметры состояния и теплоемкость для газа Ван-дер-Ваальса.

29. Давление насыщенного пара над жидкой водой и над льдом соответственно равно 427,7 Па и 401,7 Па при 268 К. Какая из фаз в указанных условиях наиболее термодинамически стабильна? Ответ обосновать.

30. Определите направление самопроизвольного протекания реакции $U + O_2 \rightarrow UO_2$ в стандартных условиях (1 атм, 298 К) по справочным данным:

Элемент	ΔH_f^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
U	0	50,29
O ₂	0	205,04
UO ₂	-1084,9	77,82

31. Благоприятствует ли протеканию процесса $Ag(тв) + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow AgCl(тв)$ повышение температуры, если ΔS^0 реакции равна -57,92 Дж/(моль · К).

32. 1 кмоль идеального газа изотермически расширяется от $V_1 = 1 \text{ м}^3$ до $V_2 = 10 \text{ м}^3$ при температуре 298 К. Определить W , ΔF , ΔG для данного процесса.

33. Приняв, что вещества, участвующие в реакции, идеальные газы, найдите разность между ΔG и ΔF для следующих реакций:



34. Вычислить изменение функции Гельмгольца, ΔF , сопровождающее сжатие 7 г азота при 27 °С от 0,5 до 3 атм.

35. Мольная теплота испарения гептана при нормальном давлении равна 31,8 кДж/моль. Нормальная температура его кипения равна 371,6 К. Считая гептан идеальным газом, определите W , ΔU , ΔF , ΔG при испарении 1 кмоль гептана.

36. При 298 К смешали 2 моль кислорода и 1 моль азота. Исходные давления газов и давление смеси одинаковы и равны 1 атм. Вычислить парциальные давления газов, ΔH , ΔS , ΔG смеси.

37. Через сосуд, в котором находится оксид бария, пропускают газобразные углекислый газ и воду и поддерживают $p = 1$ атм, $T = 298$ К. Определить, какой из процессов предпочтительнее. При какой температуре будут разлагаться карбонат и гидроксид бария?

Соединение	ΔH_f^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
BaO	–553,54	70,29
CO ₂	–393,51	213,66
H ₂ O	–241,81	188,72
BaCO ₃	–1210,85	112,13
Ba(OH) ₂	–943,44	100,83

38. Определить давление, при котором графит равновесно переходит в алмаз, если изменение мольного объема при этом переходе составляет $-1,91 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

39. При 268,2 К давление насыщенного пара над твердым бензолом составляет 2279,8 Па, а над переохлажденным (жидким) бензолом — 2639,7 Па. Вычислите изменение функции Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом) и укажите, является ли этот процесс обратимым или необратимым.

40. Давление насыщенного пара над твердым цинком выражается уравнением $\ln(p, \text{атм}) = -6683/T - 0,05 \cdot \ln(T) - 0,33 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,418$, а давление пара над жидким цинком — $\ln(p, \text{атм}) = -6670/T - 1,126 \cdot \ln(T) + 12,0$. Определите, какая из фаз термодинамически более устойчива при 680 К.

41. Рассчитайте изменение мольной внутренней энергии некоторой жидкости при повышении температуры на 40 градусов при нормальном давлении. Коэффициент термического расширения жидкости α равен 10^{-4} К⁻¹, а теплоемкость жидкости при постоянном давлении равна

65 Дж/(моль · К). Плотность жидкости ρ равна 0,85 г/см³. Считать, что α и ρ не зависят от температуры в указанном интервале.

42. Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно получить при кристаллизации 1 моль жидкой воды, переохлажденной до -5°C . Теплоемкости жидкой воды и льда, а также теплоту фазового перехода взять из справочной литературы.

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Краткая теория

Рассмотрим изобарно-изотермическую термодинамическую систему, в которой протекает некоторая обобщенная химическая реакция

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = \sum_j \nu_j \cdot A_j, \quad (4.1)$$

где ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты; A_i и A_j — реагенты. Из критерия (3.61) вытекает, что реакция при заданных $T, p = \text{const}$ достигает равновесия, когда

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (4.2)$$

Соотношение (4.2) является *условием химического равновесия реакции*. Из него можно получить очень важный для химии закон действия масс. Если реакция (4.1) гомогенная, например, все реагенты — газообразные вещества, то с учетом значений химических потенциалов каждого компонента уравнение (4.2) можно записать, ограничившись для краткости четырехкомпонентной системой, состоящей из 2 исходных реагентов (1-й и 2-й компоненты) и 2 продуктов (3-й и 4-й компоненты):

$$\nu_4 \mu_4 + \nu_3 \mu_3 - \nu_2 \mu_2 - \nu_1 \mu_1 = 0. \quad (4.3)$$

С учетом определения химического потенциала газообразного компонента (3.36) равенство (4.3) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \nu_4 \mu_4^0(p_4^0) + RT \ln \frac{p_4}{p_4^0} + \nu_3 \mu_3^0(p_3^0) + RT \ln \frac{p_3}{p_3^0} - \\ & - \nu_1 \mu_1^0(p_1^0) - RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} - \nu_2 \mu_2^0(p_2^0) - RT \ln \frac{p_2}{p_2^0} = 0. \end{aligned} \quad (4.4)$$

После группировки членов, зависящих только от температуры и зависящих только от содержания реагентов, получаем

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{p_4}{p_4^0} \right)^{\nu_4} \left(\frac{p_3}{p_3^0} \right)^{\nu_3}}{\left(\frac{p_1}{p_1^0} \right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p_2^0} \right)^{\nu_2}} \right] = 0. \quad (4.5)$$

Соотношение (4.5) можно записать компактнее, если учесть, что первое слагаемое в (4.5) равно стандартному изменению ΔG_T^0 для рассматриваемой реакции:

$$\Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{p_4}{p_4^0} \right)^{\nu_4} \left(\frac{p_3}{p_3^0} \right)^{\nu_3}}{\left(\frac{p_1}{p_1^0} \right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p_2^0} \right)^{\nu_2}} \right] = 0. \quad (4.6)$$

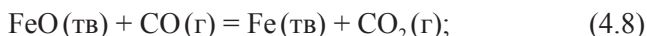
Из уравнения (4.6) следует, что в состоянии равновесия при постоянной температуре выражение в квадратных скобках является константой, обозначаемой K_p и называемой *константой равновесия химической реакции*:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_4}{p_4^0} \right)^{\nu_4} \left(\frac{p_3}{p_3^0} \right)^{\nu_3}}{\left(\frac{p_1}{p_1^0} \right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p_2^0} \right)^{\nu_2}}. \quad (4.7)$$

Выражение (4.7) является *законом действующих масс*.

Закон действующих масс применим и к системам, в которых протекают реакции с участием твердых реагентов, так называемые гетерогенные реакции. В качестве примеров можно привести следующие реакции:

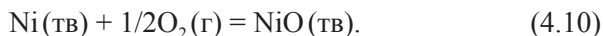
1) восстановление оксида железа (+2):



2) разложение карбоната кальция:



3) окисление никеля:



Согласно термодинамическому условию равновесия (4.2), например, для реакции окисления никеля можно записать

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2} = 0. \quad (4.11)$$

С учетом определения химического потенциала газообразного компонента (3.36) и того, что химический потенциал компонента в твердой фазе зависит только от температуры и не зависит от его давления, $\mu_{\text{NiO}} = \mu_{\text{NiO}}^0$ и $\mu_{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}}^0$, равенство (4.11) можно переписать следующим образом:

$$\mu_{\text{NiO}}^0 - \mu_{\text{Ni}}^0 - \frac{\mu_{\text{O}_2}^0}{2} - \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right) = 0 \quad (4.12)$$

или

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = -\frac{RT}{2} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^{-1}. \quad (4.13)$$

Следовательно, константа равновесия реакции (4.10) запишется как

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.14)$$

Таким образом, выражение закона действующих масс для гетерогенных химических реакций остается таким же, как и для гомогенных, но только парциальные давления (или концентрации) твердых фаз не входят в уравнения констант равновесия.

Константа равновесия конкретной реакции (K_p) зависит только от температуры. Влияние температуры на константу равновесия реакции можно получить непосредственно из связи стандартного изменения функции Гиббса с константой равновесия реакции (4.13):

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (4.15)$$

Умножение левой и правой части уравнения (4.15) на температуру дает

$$T \ln(K_p) = -\frac{\Delta G^0}{R} = \frac{T \Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R}. \quad (4.16)$$

Из соотношений (4.15) и (4.16) можно оценить стандартные изменения энтальпии и энтропии химической реакции:

$$\Delta H^0 = -R \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right); \quad (4.17)$$

$$\Delta S^0 = R \left(\frac{\partial (T \ln K_p)}{\partial T} \right). \quad (4.18)$$

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Химическое равновесие»

1. Условие химического равновесия. Вывод уравнения изотермы химической реакции, протекающей между газообразными веществами. Сокращенное уравнение изотермы химической реакции. Термодинамическое определение константы равновесия K_p . Связь K_p с константами равновесия K_c и K_x .

2. Вывод уравнения изотермы гетерогенной химической реакции, протекающей между твердыми и газообразными веществами. Сокращенное уравнение изотермы гетерогенной химической реакции. Константы равновесия K_p гетерогенной химической реакции.

3. Понятие о положении равновесия. Количественная оценка положения равновесия. Принцип смещения равновесия Ле Шателье. Влияние различных факторов на положение равновесия.

4. Влияние давления на положение равновесия химической реакции.

5. Влияние добавок инертного газа на положение равновесия химической реакции.

6. Влияние температуры на равновесие химической реакции. Вывод уравнения изобары Вант Гоффа. Вычисление температурной зависимости константы равновесия K_p с использованием таблиц стандартных термодинамических свойств участников реакций (ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и $c_p = f(T)$).

7. Расчет выхода продуктов в различных химических реакциях с использованием химической переменной и выражений для констант равновесия.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Может ли протекать химическая реакция при данной температуре, если для нее стандартное изменение функции Гиббса положительно?

2. Может ли протекать химическая реакция при данной температуре, если для нее изменение функции Гиббса положительно?

3. Вычислите стандартное изменение функции Гиббса и K_p реакции $\text{NH}_4\text{Cl(тв)} = \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$, если парциальные давления в состоянии равновесия равны: $p_{\text{NH}_3} = 50\,662\text{ Па}$ и $p_{\text{HCl}} = 50\,662\text{ Па}$ соответственно.

4. Какие из факторов (общее давление, температура) влияют на величину K_p ?

5. Зависит ли величина K_p для данной реакции от способа записи ее уравнения? Ответ проиллюстрировать примерами.

6. Как сместится положение равновесия в реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$ при повышении общего давления, если все вещества при данной температуре находятся в газообразном состоянии?

7. Для каких реакций константа равновесия K_p равна общему давлению в системе при данной температуре? Приведите примеры таких реакций.

8. Как сместится положение равновесия в реакции $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при добавлении к равновесной системе инертного газа при следующих условиях:

а) постоянном общем давлении;

б) постоянном общем объеме?

9. В каком соотношении находятся величины K_p и K_c для реакции $\text{S}_2(\text{тв}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{SO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$?

10. При температуре 1000 К протекают реакции диссоциации: $2\text{HCl}(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ и $2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$. Как изменится степень диссоциации HCl и H_2O при повышении общего давления? Ответ обоснуйте.

11. Общее давление в равновесной системе $\text{NH}_4\text{Cl(тв)} = \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$ равно p . Выразите константу равновесия K_p этой реакции через общее давление.

12. Как изменится значение константы равновесия K_p и степени диссоциации AB_2 в реакции $\text{AB}_2(\text{г}) = \text{A}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г})$, если давление в системе увеличить в два раза?

13. После нагревания до $500\text{ }^\circ\text{C}$ 2 г фосгена при давлении 1 атм занимают в состоянии равновесия объем $1,985\text{ л}$. Вычислить степень диссоциации фосгена согласно реакции $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ и равновесные значения парциальных давлений всех газообразных участников.

14. Определить тепловой эффект реакции $2\text{NO}(\text{г}) = \text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ при температуре 1000 К , если температурная зависимость константы равновесия задана уравнением $\lg(K_p) = 0,5441 - 4725,5 \cdot (T, \text{К})^{-1}$.

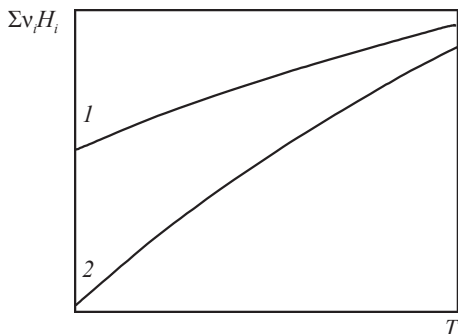
15. Для химической реакции $\text{A}_2(\text{г}) = 2\text{A}(\text{г})$ при 18°C $K_c = 0,17$. Определите степень диссоциации при этой температуре и общем давлении,

равном 1 атм. Какую величину имеет степень диссоциации при 19 °С, если теплота реакции $Q_p = 2,1 \cdot 10^5$ Дж?

16. В реакции образования водяного газа $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$ в равновесии при 1259 К находятся 0,7 моль CO_2 , по 9,46 моль H_2O и CO , 80,38 моль H_2 . Вычислить значение константы равновесия K_p .

17. При температуре 717 К константа равновесия K_p реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ равна 0,01984. Если исходная смесь содержала 2,94 моль I_2 и 8,1 моль H_2 , то чему равно число молей HI в равновесии при указанной температуре?

18. Для некоторой химической реакции зависимость суммы энтальпий исходных веществ и продуктов реакции от температуры изображена на рисунке. Как повлияет повышение температуры на константу равновесия K_p реакции? Аргументируйте ответ.



Зависимости суммы энтальпий продуктов реакции (1) и исходных веществ (2) от температуры

19. Для некоторой химической реакции зависимость суммы энтальпий исходных веществ и продуктов реакции от температуры изображена на рисунке. Изобразите температурную зависимость константы равновесия K_p реакции в координатах « $\ln(K_p) - 1/T$ ».

20. Для некоторой эндотермической химической реакции тепловой эффект реакции с ростом температуры увеличивается. Изобразите температурную зависимость константы равновесия K_p реакции в координатах « $\ln(K_p) - 1/T$ ».

21. Укажите условие, при котором для расчетов можно использовать уравнение $\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$.

22. Определите изменение энтальпии реакции, константа равновесия которой при повышении температуры на 10 К от 298 К:

а) удваивается;

б) уменьшается в два раза.

23. Для реакций $\text{FeO(тв)} + \text{CO(г)} = \text{Fe(тв)} + \text{CO}_2(\text{г})$ (1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + \text{CO(г)} = 3\text{FeO(тв)} + \text{CO}_2(\text{г})$ (2) получены следующие данные:

T °C	600	700	800	900	1000
$K_p(1)$	0,871	0,678	0,552	0,466	0,403
$K_p(2)$	1,150	1,770	2,540	3,430	4,420

Определите температуру, при которой Fe, FeO, Fe_3O_4 , CO, и CO_2 будут находиться все в равновесии.

24. Определить состав равновесной системы, если исходная система заключена в объеме 1 л и состоит из 0,03 моль FeO, 0,1 моль CO, 0,2 моль Fe, и 0,01 моль CO_2 при температуре 800 К, и при этом протекает реакция $\text{FeO(тв)} + \text{CO(г)} = \text{Fe(тв)} + \text{CO}_2(\text{г})$ с константой $K_p = 1,25$. Прокомментируйте полученный результат.

25. Для реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ константа равновесия K_p равна 50. Рассчитать, сколько молей водорода необходимо взять на каждый моль йода, чтобы йод при 444 °C превратился на 90 % в йодистый водород.

26. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + \text{CO(г)} = 3\text{FeO(тв)} + \text{CO}_2(\text{г})$ при 600 °C равна 1,15. Смесь 1 моль Fe_3O_4 , 2 моль CO, 0,5 моль FeO и 0,3 моль CO_2 нагрели до 600 °C при общем давлении 5 атм. Определить количество каждого вещества в равновесии.

27. При 830 °C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации H_2S согласно уравнению $2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2 + \text{S}_2$ равна 8,7 %. Определите константу равновесия K_p .

28. Рассчитайте K_p при 727 К для реакции $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$, если при данной температуре для реакций $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ и $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ $K_p = 3,417 \cdot 10^{-5}(\text{Па})^{-1}$ и $K_p = 5,926 \cdot 10^{-7}(\text{Па})^{-1}$ соответственно.

29. Для ацетиленов $\Delta G_f^0 = 50$ ккал/моль, а для бензола $\Delta G_f^0 = 29,76$ ккал/моль. Вычислить K_p для реакции $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$.

30. Для реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ $K_c = 50$ при 444 °C. Определить направление протекания процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $c_{\text{H}_2} = 2$ моль/л; $c_{\text{J}_2} = 5$ моль/л; $c_{\text{HJ}} = 10$ моль/л.

31. Из смеси, содержащей 1 моль азота и 3 моль водорода, в состоянии равновесия при давлении $10,13 \cdot 10^5$ Па образуется 0,5 моль аммиака. Вычислить K_p для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Чему равен выход аммиака (в объемных процентах)?

32. При 1000 K для реакции $2\text{Fe(тв)} + \text{O}_2 = 2\text{FeO(тв)}$ $K_p = 4,136 \cdot 10^{20} \text{ Па}^{-1}$:

а) определите направление процесса, если $p_{\text{O}_2} = 2,026 \cdot 10^4 \text{ Па}$;

б) при каком давлении кислорода может пойти процесс в противоположном направлении?

33. При диссоциации N_2O_4 устанавливается равновесие $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$. При нагревании 9,2 г N_2O_4 до 27 °C под давлением 1 атм газ занимает объем 2,95 л. Вычислите степень диссоциации N_2O_4 , K_c и K_p .

34. Вычислите степень диссоциации и давление в баллоне объемом 3,4 л, если поместить в него 2,5 г фосгена COCl_2 и 1 г азота. Константа равновесия $K_p = 4,99 \cdot 10^{-2}$ при 673 K.

35. Вычислите степень диссоциации и давление в баллоне объемом 3,4 л, если поместить в него 2,5 г фосгена COCl_2 и 1 г хлора. Константа равновесия $K_p = 4,99 \cdot 10^{-2}$ при 673 K.

36. Вычислить выход ацетонитрила CH_3CN из стехиометрической смеси этилена и аммиака по уравнению: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2$ при давлении 20 266 Па и температуре 700 K. $K_p = 1512,8 \text{ Па}$.

37. Температурная зависимость константы равновесия реакции гидрирования этилбензола до этилциклогексана $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{—C}_2\text{H}_5$

выражается следующим эмпирическим уравнением: $\lg K_p = \frac{10970}{T} - 35,54$.

Найдите тепловой эффект реакции при температуре 600 K.

38. Константа равновесия K_p реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ при 378 K равна $6,4 \cdot 10^{-9}$. Теплота сгорания этанола и теплота сгорания уксусного альдегида соответственно равны -1412 (кДж/моль) и -1196 (кДж/моль). Теплота образования воды равна -287 (кДж/моль). Рассчитать константу равновесия K_p при 403 K.

39. Для реакции $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + 1/2\text{O}_2$ $\Delta H_{298}^0 = 55,5$ ккал и $\Delta G_{298}^0 = 46,5$ ккал. Рассчитайте константу равновесия K_p для этой реакции при 25 °C и 125 °C.

40. Константа равновесия реакции $2\text{B}_3\text{H}_{11}(\text{г}) + 2\text{H}_2 = 2\text{B}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{B}_2\text{H}_6(\text{г})$ при 100 °C равна 1,46, а при 140 °C — 0,54. Оцените тепловой эффект, ΔH , для этой реакции.

41. При диссоциации N_2O_4 устанавливается равновесие $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$. При нагревании 9,2 г N_2O_4 до 27 °C под давлением 1 атм газ занимает объем 2,95 л; дальнейшее нагревание до 110 °C приводит к расширению до 6,07 л. Рассчитать степень термической диссоциации при 27 °C и 110 °C, константы равновесия $K_c(1)$ и $K_c(2)$ при этих температурах и среднее значение теплового эффекта в указанном температурном интервале.

5. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Основные понятия и определения

Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Фаза — гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей физической границей раздела и имеющая либо неизменные, либо монотонно изменяющиеся состав и свойства (физические и химические). Это определение дано Д. У. Гиббсом в 1875 г. Позже Ван-дер-Ваальс дал другое определение фазы.

Фаза — совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых описываются идентичным уравнением фазы.

Под уравнением фазы понимают уравнение, аналогичное следующему:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0, \quad (5.1)$$

где интенсивные параметры стоят под знаком дифференциала.

Составляющая системы — индивидуальное химическое вещество, которое, будучи выделенным из системы, способно к сколь угодно долгому независимому существованию.

Компонент — составляющая системы, приращение концентрации которой не зависит от приращений концентраций других составляющих.

Число компонентов — число независимых приращений концентраций, полностью описывающих изменение состава системы.

Параметр состава гетерогенной системы — равновесная концентрация (молярная доля) компонента в фазе.

Термодинамическая степень свободы — число интенсивных параметров, одновременно и независимо варьируемых без нарушения существующего фазового равновесия — числа и природы фаз в равновесии.

Диаграмма состояния — графически изображенная равновесная связь между интенсивными параметрами гетерогенной системы.

5.2. Условие равновесия в гетерогенной системе

Из фундаментального уравнения (3.30) для функции Гиббса вытекает условие равновесия в изобарно-изотермических условиях:

$$(dG)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0. \quad (5.2)$$

В частном случае двухфазного, например фаз α и β , равновесия переход dn моль i -компонента из α в β обусловлен законом сохранения массы:

$$|dn_i^\alpha| = |dn_i^\beta|, \quad (5.3)$$

что приводит к условию гетерогенного равновесия в двухфазной системе по i -компоненту:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (5.4)$$

В общем случае k -компонентной ϕ -фазной системы без протекания химической реакции условием равновесия является система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(j)} = \dots = \mu_1^{(\phi)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(j)} = \dots = \mu_2^{(\phi)} \\ \dots \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(j)} = \dots = \mu_i^{(\phi)} \\ \dots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(j)} = \dots = \mu_k^{(\phi)} \\ T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(j)} = \dots = T^{(\phi)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(j)} = \dots = p^{(\phi)} \end{array} \right., \quad (5.5)$$

выведенная Гиббсом в 1875 г.

5.3. Правило фаз Гиббса

Правило фаз определяет число степеней свободы, f , k -компонентной ϕ -фазной гетерогенной системы. Математически число степеней свободы определяется как общее число параметров (Π)

минус число уравнений связи (Y) между ними. Очевидно, что общее число концентраций — $k \cdot \phi$. Тогда $\Pi = k \cdot \phi + 2$, где 2 соответствует температуре и давлению. В число уравнений входит число $\phi - 1$ парных равенств в строчке системы (5.5), умноженное на k — число строчек, плюс ϕ — число сумм, нормирующих мольные доли компонентов в ϕ -фазах. Тогда для k -компонентной системе, согласно правилу фаз Гиббса,

$$f = k - \phi + 2. \quad (5.6)$$

В невариантной системе ($f = 0$) в равновесии может одновременно находиться не более $k + 2$ фаз. Максимальное число степеней свободы (при $\phi = 1$) равно $k + 1$. В 2-компонентной системе, не нарушая фазового соотношения в определенных пределах, можно изменять три параметра состояния (давление, температуру и состав). Поэтому для полного описания диаграмм состояния двухкомпонентных систем необходимо использовать пространственную систему координат, что не всегда удобно. Чаще всего один из параметров (давление или температура) фиксируется, и диаграмму состояния представляют в двумерной плоскости.

5.4. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона для фазовых переходов в однокомпонентной системе

Из условия гетерогенного равновесия (5.4) в двухфазной однокомпонентной системе в состоянии динамического равновесия (при изменении давления и температуры) вытекает

$$d\mu^a = d\mu^b \quad (5.7)$$

или

$$\left(\frac{\partial \mu^a}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^a}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu^b}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^b}{\partial p} \right)_T dp. \quad (5.8)$$

С учетом (3.34) и (3.46) равенство можно перегруппировать:

$$(\underline{V}^b - \underline{V}^a) dp = (\underline{S}^b - \underline{S}^a) dT, \quad (5.9)$$

и окончательно получить уравнение Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \underline{S}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta \underline{V}^{\alpha \rightarrow \beta}}, \quad (5.10)$$

где числитель и знаменатель в правой части представляют собой соответственно изменение мольных энтропии и объема при фазовом переходе.

Замена энтропии фазового перехода на теплоту согласно (2.40) дает другое выражение уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta \underline{V}^{\alpha \rightarrow \beta}}. \quad (5.11)$$

Для фазовых переходов «конденсированное состояние \rightarrow газ» изменение объема в (5.11) приблизительно равно объему газовой фазы, состояние которой при не очень низких температурах и не очень высоких давлениях описывается уравнением Менделеева — Клапейрона. Тогда (5.11) можно преобразовать к иному виду:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}^{\alpha \rightarrow \beta}}{RT^2}. \quad (5.12)$$

5.5. Диаграммы состояния однокомпонентной системы

Диаграммой состояния однокомпонентной системы называется графическая зависимость давления от температуры.

На рис. 5.1 в качестве примера приведена диаграмма состояния воды (H_2O) в области средних давлений. Моновариантная линия «жидкость — газ» (правая на рисунке) отражает равновесную зависимость давления пара от температуры. Стрелка указывает на то, что эта линия заканчивается в так называемой критической точке, в которой исчезает различие между жидкостью и газом. Граница раздела «твердое вещество — жидкость» или моновариантная линия плавления показывает, как температура плавления зависит от давления. Видно, что для воды эта линия имеет отрицательный (аномальный) наклон $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} < 0$, а это значит, что температура плавления/кристаллизации понижается с повышением давления.

Термодинамическая причина этого состоит в том, что мольный объем льда при температуре фазового перехода (плавления/кристаллизации) больше соответствующего объема жидкой воды, вследствие этого ΔV и ΔS фазового перехода имеют противоположенные знаки, что и обуславливает отрицательное значение производной давления по температуре. Тройная точка, соответствующая трехфазному невариантному равновесию ($f = 1 - 3 + 2 = 0$), находится на отметке 0,006 атм, поэтому при нормальном давлении при нагревании достигается температура плавления и твердый лед плавится.

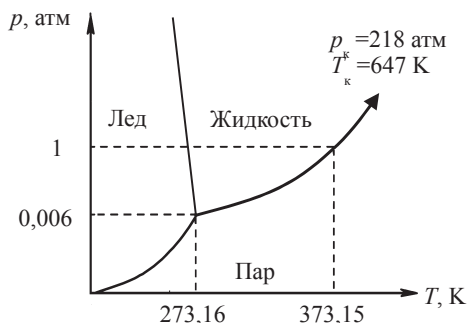


Рис. 5.1. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Диаграмма состояния CO_2 приведена на рис. 5.2. Особенностью этой диаграммы является то, что тройная точка находится на отметке 5,13 атм, поэтому при атмосферном давлении происходит сублимация твердого CO_2 при температуре 194,65 К.

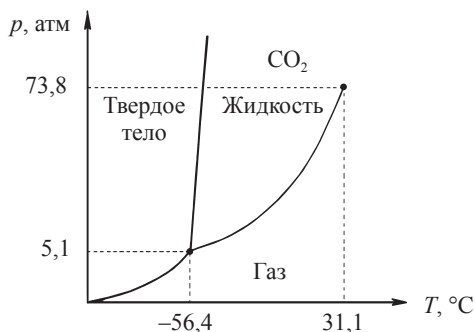


Рис. 5.2. Диаграмма состояния CO_2

Различные вещества могут сосуществовать в различных кристаллических формах — полиморфных модификациях, каждая из которых обладает своими физико-химическими свойствами и, следовательно, является самостоятельной фазой. Различным модификациям отвечает собственное поле на диаграмме. Появляются новые линии моновариантных равновесий, разграничивающие поля этих модификаций на диаграмме, что приводит к ее усложнению. На рис. 5.3 приведена диаграмма серы, для которой характерны две полиморфные модификации — ромбическая и моноклинная, которые могут существовать в равновесии друг с другом или обратимо переходить друг в друга. Такой обратимый полиморфный переход называется энантиотропным. Наличие этого перехода обуславливает существование уже трех тройных точек, как видно на рис. 5.3. Понятно, что увеличение числа полиморфных модификаций приведет к появлению дополнительных тройных точек. Следует отметить, что при фиксированном давлении обратимый переход двух кристаллографических модификаций происходит при температуре, которая ниже температуры плавления.

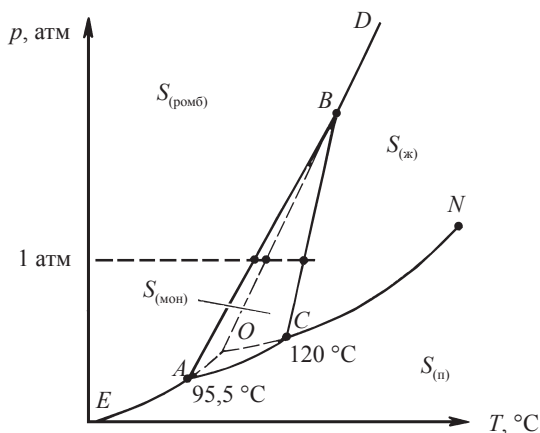


Рис. 5.3. Диаграмма состояния серы

Наряду с обратимыми полиморфными переходами возможны и необратимые, которые называются монотропными. Понятно, что необратимый переход возможен, когда одна из полиморфных

модификаций является метастабильной по отношению к другой (стабильной). В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния фосфора, приведенную на рис. 5.4.

Как видно на этом рисунке, при $T = 589,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 43,1\text{ атм}$ существует тройная точка, в которой в стабильном равновесии находятся пары фосфора, жидкий фосфор и твердый фиолетовый фосфор. Однако жидкий фосфор можно переохладить ниже $44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тогда сначала при его кристаллизации образуется твердый белый фосфор, равновесное давление паров над которым существенно превышает таковое для фиолетового фосфора. Из уравнения (3.36) следует, что в этом случае химический потенциал белого фосфора больше, чем фиолетового, и, следовательно, последний является более термодинамически устойчивым. По этой причине белый фосфор самопроизвольно переходит в фиолетовый, тогда как обратный переход невозможен.

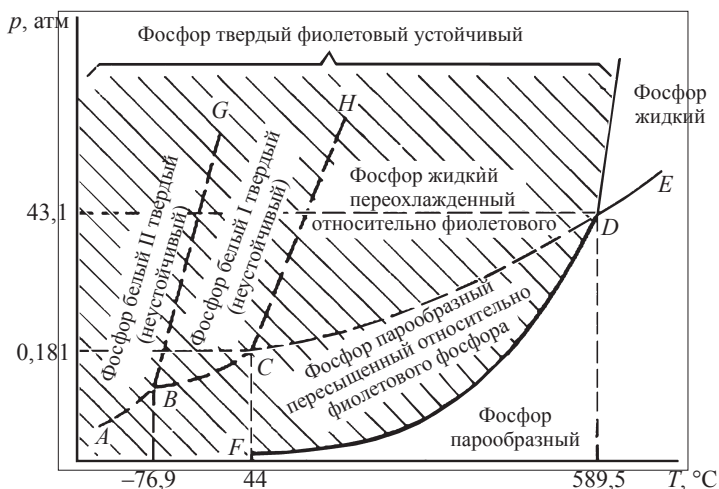


Рис. 5.4. Диаграмма состояния фосфора

5.6. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Наибольшее распространение получили диаграммы плавкости, передающие зависимость температур равновесия твердых и жидких фаз (т. е. температур плавления), а также температур сосуществования твердых фаз от состава системы. Вид диаграмм состояния зависит от природы веществ. Диаграммы состояния, компоненты которых неограниченно растворяются друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях, аналогичны диаграммам состояния бинарных жидких растворов, при этом области жидкого расплава первых диаграмм отвечает область пара вторых, а области твердых сплавов первых — области жидкости вторых и т. д.

Наиболее простыми являются диаграммы состояния, составляющие компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и совершенно не растворяются в твердом (рис. 5.5, а), так называемые диаграммы состояния эвтектического типа. Диаграмма несколько усложняется, когда компоненты, неограниченно растворяющиеся в жидком состоянии, частично растворяются друг в друге в твердом состоянии (рис. 5.5, б).

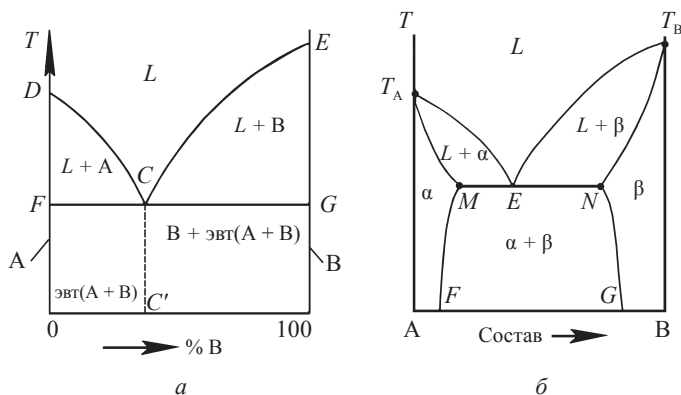


Рис. 5.5. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы
эвтектического типа:

- а — компоненты нерастворимы в твердом состоянии;
б — компоненты частично растворимы в твердом состоянии

Существенно изменяется характер диаграмм, если компоненты химически взаимодействуют друг с другом; в этом случае получают диаграммы двух видов — один из них соответствует образованию химических соединений, устойчивых до температуры плавления (конгруэнтно плавящееся химическое соединение), другой — образованию соединений, разлагающихся ниже температур плавления (инконгруэнтно плавящееся) (рис. 5.6).

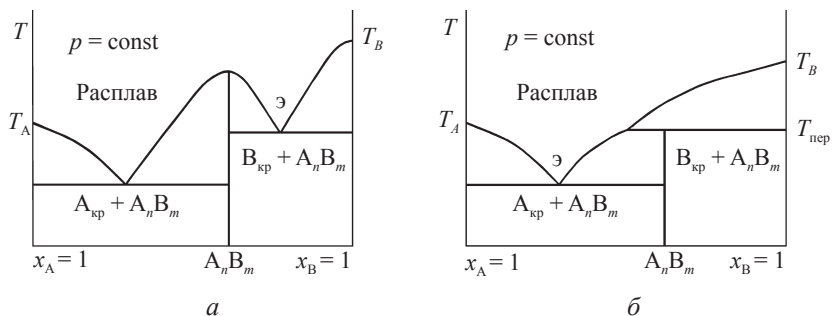


Рис. 5.6. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы с промежуточными химическими соединениями:
 а — соединение A_nB_m плавится конгруэнтно; б — соединение A_nB_m плавится инконгруэнтно.

5.7. Построение и анализ диаграмм состояния

Диаграммы состояния сплавов строятся на основании опытных данных. Для получения этих данных чаще всего используется метод термического анализа, основанный на построении кривых охлаждения расплавленных чистых веществ и сплавов различного состава. Кривыми охлаждения называются зависимости «температура — время». На этих кривых появляются горизонтальные участки (плато), соответствующие температуре плавления при кристаллизации чистых веществ и эвтектических смесей, и изломы, отвечающие началу кристаллизации одного из компонентов сплава, при охлаждении сплавов. Эти характерные точки кривых охлаждения и используются при построении диаграмм состояния, которые передают зависимость температур плавления (кристаллизации) от состава

системы. Поэтому диаграммы состояния сплавов часто называют диаграммами плавкости. Следует подчеркнуть, что результаты термического анализа не всегда дают исчерпывающую информацию для построения диаграмм состояния систем, особенно таких, где взаимодействие компонентов приводит к образованию значительного количества твердых фаз. В таких системах для точного определения положения кривых равновесия твердых фаз данные термического анализа должны дополняться данными рентгенофазового анализа, измерения различных свойств (электросопротивления, рассеивание и поглощения света, плотности, твердости и т. д.).

Ограничим рассмотрение диаграмм состояния, например, металлическими системами. Упругость пара над металлическими сплавами, даже находящимися в жидком состоянии, невелика. Поэтому наличием пара в таких системах пренебрегают и рассматривают их как системы, состоящие только из жидких и твердых фаз. Такие системы называют конденсированными. Как показывают расчеты на основании уравнения Клаузиуса — Клапейрона (см. (5.10)–(5.12)), небольшие изменения давления, с которыми на практике приходится иметь дело, на температурные равновесия фаз в конденсированных системах заметного влияния не оказывают. (Например, при повышении давления на 1 атм температура замерзания воды понижается лишь на $0,0076^\circ$.) Поэтому давление как фактор, влияющий на равновесие конденсированных систем, можно не учитывать или считать практически постоянной величиной. Таким образом, из двух переменных параметров (T, p) в уравнении (5.6) остается лишь температура, и правило фаз в данном случае выглядит как

$$f = k - \phi + 1. \quad (5.13)$$

Допустим, что имеется чистый металл А ($k = \phi = 1$) в расплавленном состоянии. В соответствии с уравнением (5.13) такая система будет иметь одну степень свободы. При охлаждении ее температура будет изменяться до тех пор, пока не достигнет точки плавления (кривая охлаждения l на рис. 5.7, a). При достижении температуры плавления, т. е. появлении первых порций кристаллов, число фаз увеличивается до двух, число степеней свободы становится равным нулю, а система будет невариантной. Дальнейший отвод тепла

компенсируется выделением теплоты кристаллизации, и температура не изменяется, пока не закристаллизуется весь металл. Это значит, что на кривой охлаждения чистого металла А при температуре кристаллизации (плавления) появится плато (горизонтальный участок) (кривая 1, рис. 5.7, а).

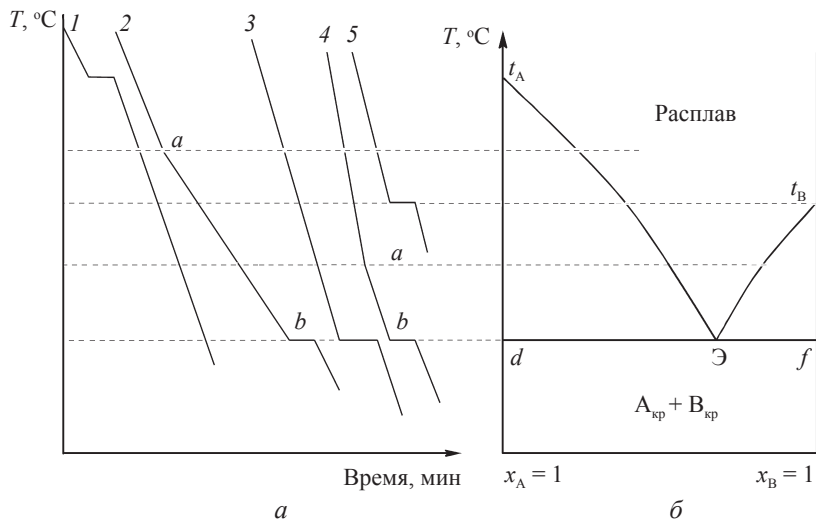


Рис. 5.7. Кривые охлаждения чистых металлов и сплавов (а).
 Диаграмма состояния системы АВ (б), построенная по этим кривым охлаждения

Рассмотрим теперь явления, которые будут наблюдаться при охлаждении жидкого металлического сплава, компонентами которого являются металлы А и В, неограниченно растворимые друг в друге в жидком состоянии и нерастворимые в твердом. В зависимости от состава будем обозначать сплавы как $(AB)_I$, $(AB)_{II}$ и т. д.

Возьмем сплав, в котором содержание компонента В существенно меньше содержания А. Сплав представляет собою систему, имеющую в соответствии с уравнением (5.13) две степени свободы ($\phi = 1, k = 2, f = 2$). Одна степень свободы уже использована, так как состав задан. Но система имеет две степени свободы и поэтому температура может изменяться. При охлаждении (кривая охлаждения 2)

температура сплава будет понижаться, что в конце концов приведет к выпадению из него твердого компонента А. Температура (точка *a* на кривой охлаждения 2), при которой выпадут первые кристаллы А, будет ниже температуры плавления чистого А. Это обусловлено теми же причинами, которые приводят к понижению температуры замерзания обычных растворов.

Но выпадение твердого вещества А не приведет к температурной остановке, так как одна степень свободы в системе сохранится ($\phi = 2$, $k = 2$, $f = 1$). Однако выпадение А будет сопровождаться выделением теплоты кристаллизации, вследствие чего скорость охлаждения сплава уменьшится. Поэтому началу выпадения компонента А из жидкого расплава состава $(AB)_1$ будет соответствовать перелом на кривой охлаждения (точка *a* на кривой 2, рис. 5.7, *a*). В ходе кристаллизации компонента А жидкий расплав будет обогащаться компонентом В. Вследствие этого и при дальнейшем понижении температуры будет достигнуто такое состояние, когда жидкий расплав окажется насыщенным и по отношению к компоненту В, и он начнет выпадать из расплава, образуя новую (третью) фазу. В соответствии с уравнением (5.13) появление этой фазы уменьшит число степеней свободы до нуля ($\phi = 2$, $k = 2$, $f = 0$). Этому состоянию системы на кривой охлаждения будет отвечать остановка охлаждения (точка *b* на кривой 2, рис. 5.7, *a*). Очевидно, что температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока вся жидкая фаза не кристаллизуется. По окончании кристаллизации жидкого расплава число фаз в системе уменьшится до двух и появится одна степень свободы — температура при дальнейшем охлаждении системы начнет снижаться.

Температура, при которой в равновесии с жидким расплавом находятся кристаллы компонентов А и В, называется эвтектической, а состав жидкой фазы, соответствующей этой температуре, — эвтектическим составом или просто эвтектикой. Затвердевший сплав состава $(AB)_1$ будет состоять из более крупных кристаллов А, выпавших при более высоких температурах и поэтому имевших более благоприятные условия для роста, оцемментированных эвтектикой — механической смесью мелких кристаллов А и В. С точки зрения правила фаз затвердевший сплав $(AB)_1$ состоит из двух фаз — кристаллов А и В.

Кривая охлаждения сплава, богатого компонентом В, например, сплава $(AB)_{III}$ (кривая 4, рис. 5.7, а), будет аналогична кривым 2 и 3, только появление точки перелома a на ней будет связано с началом выпадения твердого компонента В. Кривая охлаждения расплавленного компонента В (кривая 5, рис. 5.7, а) имеет одну остановку, которая отвечает температуре его кристаллизации.

По кривым охлаждения строятся диаграммы состояния систем (рис. 5.7, б).

На осях координат, которые соответствуют чистым компонентам А и В, обозначаются их температуры плавления t_A и t_B . Они соответствуют температурным остановкам на кривых охлаждения расплавленных металлов А и В. Затем на оси абсцисс отмечают точки, отвечающие составам сплавов, кривые охлаждения которых изучались $((AB)_I, (AB)_{II}$ и $(AB)_{III})$. В этих точках пунктиром восстанавливают к оси абсцисс перпендикуляры, на которых отмечают температуры начала кристаллизации сплавов. Они соответствуют точкам перелома a и b на кривых охлаждения соответствующих сплавов. Через точки t_A , a , b и t_B проводят линии, соответствующие температурам начала кристаллизации твердых фаз, продолжая их до точки пересечения друг с другом при эвтектической температуре Э. Линии $t_A^Э$ и $t_B^Э$ называется линиями ликвидуса. Выше этих линий при любом составе система имеет одну жидкую фазу. Линия $dЭf$ называется линией солидуса, ниже ее система состоит только из твердых фаз. Поля диаграммы состояния, расположенные между линиями ликвидуса и солидуса, отвечают системам, состоящим из твердых и жидких фаз.

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Гетерогенное равновесие»

1. Гомогенные и гетерогенные системы. Определение фазы по Гиббсу и Ван-дер-Ваальсу. Понятие составляющей и компонента. Число степеней свободы гетерогенной системы.

2. Условие гетерогенного равновесия в двухфазной двухкомпонентной системе без протекания химических реакций. Условие гетерогенного

равновесия в полифазной многокомпонентной системе без протекания химических реакций — система уравнений Гиббса.

3. Правило фаз Гиббса и его вывод.

4. Фазовые переходы и их термодинамическая классификация по Эренфесту. Фазовые переходы первого и второго рода. Графическое изображение фазовых переходов.

5. Уравнение фазовых переходов Клаузиуса — Клапейрона и его вывод. Различные формы уравнения фазовых переходов Клаузиуса — Клапейрона.

6. Геометрическая термодинамика и диаграммы состояния. Термодинамическое обоснование диаграмм состояния однокомпонентных систем.

7. Примеры диаграмм состояния однокомпонентных систем: воды, углекислого газа, серы и фосфора. Обратимые и необратимые фазовые переходы в однокомпонентных системах: энантиотропия и монотропия.

8. Термодинамическое обоснование диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Различные примеры диаграмм состояния двухкомпонентных систем без образования химических соединений: с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии; с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (эвтектического и перитектического типа).

9. Примеры диаграмм состояния двухкомпонентных систем с образованием химических соединений: с конгруэнтным характером плавления; с инконгруэнтным характером плавления.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Что называется компонентом гетерогенной системы?
2. Что называется числом степеней свободы? Как оно вычисляется?
3. Определите число компонентов в системе, в которой протекает гетерогенная реакция $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) = \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$.
4. Что называется диаграммой состояния однокомпонентной системы?
5. Сколько фаз находится в равновесии в данной фигуративной точке на диаграмме состояния однокомпонентной системы, если число степеней свободы в этой точке равно 1?
6. Какому уравнению подчиняются моновариантные равновесия однокомпонентной системы?
7. Чем можно объяснить взаимное расположение моновариантных линий в окрестностях тройной точки на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

8. Почему линия плавления может иметь как положительный, так и отрицательный наклон на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

9. Почему линия плавления имеет всегда больший наклон, чем линии сублимации и испарения, в окрестностях тройной точки на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

10. Почему линия сублимации имеет всегда больший наклон, чем линия испарения, в окрестностях тройной точки на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

11. Чем всегда заканчивается линия испарения на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

12. Под давлением 26 600 Па циклогексан и этилацетат кипят при одинаковой температуре. Почему при нормальном давлении температура кипения первого из них выше температуры кипения второго на $3,6^\circ\text{C}$?

13. Нормальные температуры кипения бензола, нафталина и четыреххлористого углерода соответственно равны 353,3, 491,1 и 349,9 К. В каком соотношении находятся для этих веществ молярные величины энтропии испарения при нормальной температуре кипения?

14. Объясните, почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический йод возгорается?

15. Зависимость давления насыщенного пара фреона CCl_2F_2 от температуры выражается уравнением $\lg(p/\text{Па}) = 34,5 - 2406,1 \cdot T^{-1} - 9,26 \cdot \lg(T) + 0,0037 \cdot T$. Рассчитайте при температуре 298 К давление насыщенного пара и изменение энтропии при испарении 1 моль фреона при этой же температуре.

16. Изобразите диаграмму состояния воды. Определите температуру кипения воды при общем давлении, равном 2 атм, если удельная теплота испарения воды $\lambda_{\text{исп}} = 2254,8$ Дж/г.

17. Простое вещество А существует в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Изобразите схематически диаграмму состояния этого простого вещества вблизи тройной точки, если молярные энтропии и объемы фаз находятся в следующих соотношениях: $S(\text{г}) > S(\text{ж}) > S(\text{тв})$; $V(\text{г}) > V(\text{тв}) > V(\text{ж})$.

18. Давление насыщенного пара над твердым и жидким цинком выражается уравнениями:

$$\lg(p/\text{атм}) = -6883 \cdot T^{-1} - 0,05 \cdot \ln(T) - 0,33 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,418,$$

$$\lg(p/\text{атм}) = -6670 \cdot T^{-1} - 1,126 \cdot \ln(T) + 12,0 \text{ соответственно.}$$

Определите, какая из фаз будет термодинамически более устойчивой при температуре 680 К? Ответ обосновать аналитически и графически.

19. Постройте фазовую диаграмму бензола вблизи тройной точки с координатами $p = 36$ мм рт. ст. и $T = 5,50$ °С, используя следующие данные: $\Delta H_{\text{пл}} = 10,6$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп}} = 30,8$ кДж/моль, плотность твердого, $\rho(\text{тв})$ и жидкого, $\rho(\text{ж})$ бензола равна $0,891$ г/см³ и $0,879$ г/см³ соответственно.

20. Схематически изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы А—В в координатах « $T-x_B$ », используя следующие данные:

— в системе существует единственное трехфазное равновесие эвтектического типа при температуре $T_{\text{эвт}}$;

— в системе образуются граничные твердые растворы на основе компонентов А и В — α и β соответственно. Максимальная растворимость вторых компонентов в этих растворах соответствует эвтектической температуре и составляет 20 мольных % как для α , так и для β .

21. Схематически изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы А—В в координатах « $T-x_B$ », используя следующие данные:

— в системе существует единственное трехфазное равновесие перитектического типа $L(\text{ж}) + \beta(\text{тв}) = \alpha(\text{тв})$ при температуре $T_{\text{пер}}$;

— в системе образуются граничные твердые растворы на основе компонентов А и В — α и β соответственно. Максимальная растворимость компонента А в растворе β соответствует перитектической температуре и составляет 10 мольных %. Максимальная растворимость компонента В в растворе α соответствует перитектической температуре и составляет 20 мольных %.

22. Схематически изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы А—В в координатах « $T-x_B$ », используя следующие данные:

— в системе образуются два химических соединения постоянного состава — A_3B и AB_2 , первое из которых плавится incongruently согласно схеме $A_3B = L(\text{ж}) + \alpha(\text{тв})$, а второе — congruently;

— в системе образуются граничные твердые растворы на основе компонентов А и В — α и β соответственно. Максимальная растворимость компонента А в растворе β соответствует перитектической температуре $T_{\text{пер}}$ и составляет 20 мольных %. Максимальная растворимость компонента В в растворе α соответствует температуре incongruentного плавления A_3B и составляет 10 мольных %;

— в системе существует трехфазное равновесие перитектического типа $L(\text{ж}) + AB_2(\text{тв}) = \beta(\text{тв})$ при температуре $T_{\text{пер}}$;

— в системе существует трехфазное равновесие эвтектического типа $L(\text{ж}) = A_3B(\text{тв}) + AB_2(\text{тв})$ при температуре $T_{\text{эвт}}$, которая превышает $T_{\text{пер}}$, но меньше температуры incongruentного плавления A_3B . Состав эвтектического расплава соответствует $x_B = 0,5$;

— нанесите на рисунок три фигуративных точки в области однофазного расплава с $x_B = 0,2$, $x_B = 0,5$ и $x_B = 0,75$ и из этих точек постройте кривые охлаждения.

23. Схематически изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы А—В в координатах « T — x_B », используя следующие данные:

— в системе образуются два химических соединения постоянно-го состава — A_3B и AB_2 , плавящиеся инконгруэнтно согласно схемам $A_3B(\text{тв}) = L(\text{ж}) + \alpha(\text{тв})$ и $AB_2(\text{тв}) = L(\text{ж}) + A_3B(\text{тв})$;

— в системе образуются граничные твердые растворы на основе компонентов А и В — α и β соответственно. Максимальная растворимость компонента А в растворе β соответствует перитектической температуре $T_{\text{пер}}$ и составляет 20 мольных %. Максимальная растворимость компонента В в растворе α соответствует температуре инконгруэнтного плавления A_3B и составляет 10 мольных %;

— в системе существует трехфазное равновесие перитектического типа $L(\text{ж}) + AB_2(\text{тв}) = \beta(\text{тв})$ при температуре $T_{\text{пер}}$. Соединение AB_2 претерпевает полиморфное превращение $AB_2^{(1)}(\text{тв}) = AB_2^{(2)}(\text{тв})$ при $T_{\text{п.п.}}$, которая лежит между $T_{\text{пер}}$ и температурой его инконгруэнтного плавления;

— нанесите на рисунок три фигуративных точки в области однофазного расплава с $x_B = 0,2$, $x_B = 0,5$ и $x_B = 0,75$ и из этих точек постройте кривые охлаждения.

6. РАСТВОРЫ

6.1. Основные понятия и определения

Раствор — это гомогенная система, состоящая как минимум из двух компонентов, которые распределены на молекулярном, атомном или ионном уровне; при этом содержание компонентов в определенных границах может изменяться непрерывно, а компоненты раствора могут быть выделены в чистом виде.

Растворы могут быть газовыми, жидкими или твердыми. С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны, однако на практике используют понятия растворителя и растворенного вещества. **Растворителем** называют компонент раствора, находящийся в избытке.

Важнейшей характеристикой раствора является состав. Состав раствора выражается как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора или растворителя. Основные типы концентраций представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Способы выражения концентрации раствора

№ п/п	Тип концентрации	Обозначение	Единицы измерения	Формула
1	<i>Массовая доля</i> — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора	w	%, доли	$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$ $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{растворит}}$
2	<i>Молярная доля</i> — это отношение числа молей i -го компонента к сумме чисел молей всех компонентов	x_i	доли	$x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}$
3	<i>Моляльность</i> — это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя	m_i	моль/кг	$m_i = \frac{v_i}{m_{\text{растворит}}} \cdot 1000$

№ п/п	Тип концентрации	Обозначение	Единицы измерения	Формула
4	<i>Молярность</i> — это число молей растворенного вещества в 1 л раствора (1000 мл раствора)	c_i	моль/л моль/мл ммоль/мл	$c_i = \frac{v_i}{V_{\text{р-ра}}}$ $V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}$

Свойства раствора, которые зависят от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, но не зависят от природы растворенного вещества, называются *коллигативными*. Рассмотрим ниже некоторые из коллигативных свойств.

6.2. Понижение давления пара растворителя над раствором. Закон Рауля

Количественную связь между понижением давления пара и составом раствора открыл в 1887 г. Ф. Рауль.

Формулировка закона Рауля

Парциальное давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе, а коэффициентом пропорциональности является давление пара растворителя над чистым растворителем.

Аналитически закон Рауля можно записать как

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (6.1)$$

где p_1 — парциальное давление растворителя над раствором; p_1^0 — давление растворителя над чистым растворителем; x_1 — мольная доля растворителя в растворе.

С учетом того, что сумма мольных долей компонентов раствора равна единице: $\sum_i x_i = 1$, т. е. $x_1 + x_2 = 1$, аналитическая формулировка закона Рауля преобразуется к виду

$$p_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 \cdot x_2 \Rightarrow p_1^0 \cdot x_2 = p_1^0 - p_1$$

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0}, \quad (6.2)$$

где x_2 — мольная доля растворенного вещества; величина $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ — относительное понижение давления пара растворителя над раствором.

Отметим, что закон Рауля хорошо выполняется для растворов, теплота образования которых равна нулю и объем раствора равен сумме объемов исходных компонентов. Растворы, которые подчиняются закону Рауля при всех концентрациях и температурах, называются *идеальными* растворами. Для идеальных растворов зависимость давления пара для обоих компонентов от состава раствора линейна (см. рис., а).

В отличие от идеальных газов, при рассмотрении растворов нельзя пренебрегать силами межмолекулярного взаимодействия. Поэтому *идеальным* считается такой раствор, в котором одинаковы взаимодействия как между молекулами одного вида, так и между молекулами разных видов, т. е. раствор, в котором $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$, где E — энергия взаимодействия между молекулами. Следовательно, образование идеального раствора можно ожидать при смешении веществ, мало отличающихся по физико-химическим свойствам. Для большинства же растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля.

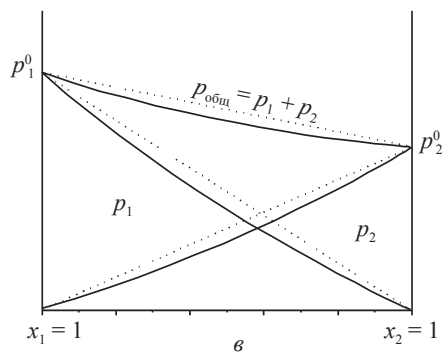
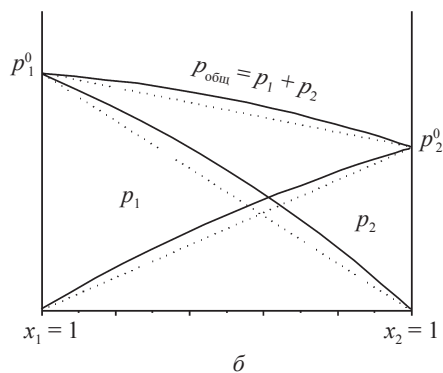
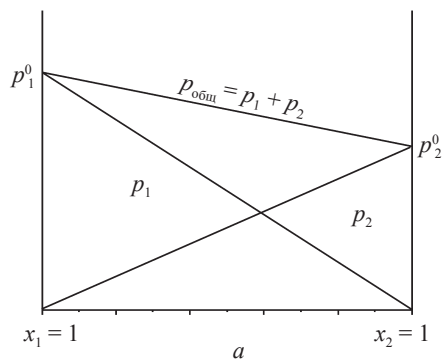
Отклонения от закона Рауля бывают:

положительные — парциальные давления пара компонентов и общее давление пара больше, чем в идеальном растворе (см. рис., б):

$$E_{AA} > E_{AB} \text{ и } E_{BB} > E_{AB};$$

отрицательные — парциальные давления пара компонентов и общее давление пара меньше, чем в идеальном растворе (см. рис., в):

$$E_{AA} < E_{AB} \text{ и } E_{BB} < E_{AB}.$$



Зависимость давления пара от состава раствора:

a — для идеальных растворов; $б$ — для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля; $в$ — для растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля

6.3. Понижение температуры замерзания раствора (явление криоскопии)

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально моляльности растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot m_2, \quad (6.3)$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ — разница между температурами замерзания чистого растворителя и раствора; m_2 — моляльность растворенного вещества; $K_{\text{кр}}$ — криоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная определяется природой растворителя:

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot (T_{\text{зам}}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_1 \cdot 1000}, \quad (6.4)$$

где $T_{\text{зам}}^0$ — температура замерзания чистого растворителя; M_1 — молярная масса растворителя; ΔH_1 — мольная теплота плавления чистого растворителя.

Значения констант криоскопии некоторых растворителей приведены в табл. 6.2.

6.4. Повышение температуры кипения раствора (явление эбулиоскопии)

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально моляльности растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot m_2, \quad (6.5)$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ — разница между температурами кипения раствора и чистого растворителя; m_2 — моляльность растворенного вещества; $K_{\text{э}}$ — эбулиоскопическая постоянная.

Эбулиоскопическая постоянная определяется природой растворителя:

$$K_{\text{э}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_1 \cdot 1000}, \quad (6.6)$$

где $T_{\text{кип}}^0$ — температура кипения чистого растворителя; M_1 — молярная масса растворителя; ΔH_1 — молярная теплота испарения чистого растворителя.

Значения констант эбулиоскопии некоторых растворителей приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Значения криоскопических ($K_{\text{кр}}$) и эбулиоскопических (K_3) констант некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{кр}},$ К · кг/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$K_3,$ К · кг/моль
Вода (H_2O)	0	1,86	100	0,52
Бензол (C_6H_6)	5,53	5,12	80,10	2,53
Четыреххлористый углерод (CCl_4)	–23	30	76,6	4,95
Ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)	–95	2,40	56,3	1,71

6.5. Осмотическое давление раствора

Если растворитель отделить от раствора мембраной, проницаемой только для молекул растворителя, то из-за разницы химических потенциалов растворителя в растворе и в чистом растворителе ($\mu_1 < \mu_1^0$) молекулы растворителя начнут переходить в раствор, разбавляя его.

Самопроизвольный переход молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется *осмосом*. Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения осмоса, называется *осмотическим давлением*.

Количественная связь между осмотическим давлением и составом раствора была эмпирически получена в 1884 г. Вант-Гоффом и носит его имя (*закон Вант-Гоффа*):

$$\pi = c_i \cdot R \cdot T, \quad (6.7)$$

где π — осмотическое давление; c_i — молярная концентрация растворенного вещества; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Растворы»

1. Понятие истинного раствора. Состав раствора, способы выражения концентраций компонентов раствора (мольная доля x_i , молярность c_i , моляльность m_i).

2. Термодинамические функции смешения компонентов. Понятие идеального раствора. Изменение энергии Гиббса ΔG^{mix} при образовании идеального раствора, изменение энтропии смешения ΔS^{mix} , изменение других функций — ΔU^{mix} , ΔH^{mix} , ΔV^{mix} при идеальном смешении компонентов.

3. Парциальные мольные величины, способы их определения. Уравнение Гиббса — Дюгема.

4. Давление насыщенного пара компонентов над раствором. Термодинамический вывод закона Рауля и закона Генри.

5. Идеальная растворимость газов в жидкостях. Идеальная растворимость твердых тел в жидкостях, вывод уравнения Шредера.

6. Изменения температур кипения и замерзания растворов. Термодинамический вывод криоскопической и эбулиоскопической постоянных.

7. Осмотическое давление раствора. Термодинамический вывод уравнения Вант-Гоффа.

8. Реальные (неидеальные) растворы. Положительные и отрицательные отклонения реальных растворов от закона Рауля, их причины. Активность и коэффициент активности компонентов растворов. Стандартные состояния для растворителя и растворенного вещества. Определение активности и коэффициентов активности.

9. Равновесие жидкость — пар в бинарных системах. Законы Конова-лова. Азеотропные растворы. Правило рычага. Перегонка летучих жидких смесей.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. При температуре 298 К и общем давлении 1 атм смешивают Ag (1 л), N₂ (3 л) и O₂ (1,5 л). Рассчитайте: а) содержание компонентов в мольных долях x_i , в молярности c_i и моляльности m_i ; б) функции смешения ΔG_{mix} и ΔS_{mix} .

2. Смешивают 250 мл бензола ($\rho = 0,8790$ г/см³) и 350 мл толуола ($\rho = 0,8670$ г/см³) при 298 К и $p = 1$ атм. Считая получившийся раствор идеальным, вычислите: а) содержание компонентов в мольных долях x_i , в молярности c_i и моляльности m_i ; б) функции смешения ΔG_{mix} и ΔS_{mix} .

3. Изобразите на графике зависимости общего давления пара и парциальных давлений компонентов (чистые компоненты — легко кипящие жидкости) над реальным раствором от его состава с отрицательными (а) и положительными (б) отклонениями от закона Рауля. Поясните выбор стандартного состояния для растворителя и растворенного вещества. Покажите значения активностей компонентов и оцените коэффициенты активностей.

4. Термодинамическое толкование активности, физический смысл коэффициента активности. Как влияют изменения общего давления и температуры на активность компонента в растворе?

5. Дайте определение понятия парциальных мольных величин.

6. Массовая доля CuSO_4 в водном растворе составляет 25 %. Плотность раствора — $1,1 \text{ г/см}^3$. Определите мольную долю, моляльную, молярную и нормальную концентрации раствора.

7. Моляльность Na_2SO_4 в водном растворе — $0,5 \text{ моль/кг}$. Плотность раствора — $1,2 \text{ г/см}^3$. Определите мольную и массовую доли, молярную и нормальную концентрации.

8. Плотность раствора, состоящего из хлороформа (CHCl_3) и ацетона ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), равна $1,122 \text{ г/см}^3$. Молярная доля хлороформа в растворе — $0,4693$. Рассчитайте молярную концентрацию, моляльную концентрацию и массовую долю хлороформа и ацетона в этом растворе.

9. Плотность 20 % по массе раствора метилового спирта в воде составляет $0,965 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию, моляльную концентрацию и молярную долю метилового спирта в этом растворе.

10. Считая, что воздух состоит на 20 объемных % из кислорода и на 80 объемных % из азота, рассчитайте молярную концентрацию, моляльную концентрацию и массовую долю кислорода в этом газовом растворе, если температура равна 298 К , а давление 1 атм .

11. При 20°C 10 % раствор серной кислоты имеет плотность $1,085 \text{ г/мл}$. Найдите молярную, нормальную, моляльную концентрации и молярную долю серной кислоты в растворе.

12. Моляльность раствора CuSO_4 при 20°C равна $1,37 \text{ моль/1000 г}$. Плотность раствора — $1,206 \text{ г/мл}$. Найдите молярную, нормальную концентрации, массовую и молярную доли CuSO_4 в растворе.

13. Объем раствора NaCl при 298 К в зависимости от концентрации выражается полиномом $V(\text{мл}) = 1003 + 16,62 \cdot m + 1,77 \cdot m^{1,5} + 0,012 \cdot m^2$, где m — моляльность. Определите парциально молярные объемы компонентов при $m = 0,1 \text{ моль/кг}$.

14. Какие исходные объемы этилового спирта и воды необходимо взять для приготовления 100 мл раствора с содержанием спирта 12 мольных % ($\rho = 0,7893 \text{ г/см}^3$), если парциальные мольные объемы спирта и воды при такой концентрации раствора равны 52,6 мл/моль и 18 мл/моль? Плотность этанола при 20 °C: $\rho = 0,7893 \text{ г/см}^3$

15. Раствор, содержащий 46,529 г анилина в 100 г диэтилового эфира, при 15 °C имеет упругость пара, равную 0,4342 атм. При давлении 1 атм эфир кипит, при $T = 34,5 \text{ °C}$. Удельная теплота испарения эфира равна 354,8 кДж/кг. Определить молекулярную массу анилина в растворе.

16. Температура замерзания разбавленного водного раствора глюкозы равна -1 °C . Давление пара чистой воды при этой температуре равно $5,547 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$, а мольная теплота плавления льда — 6016,8 Дж/моль. Вычислите упругость пара над раствором.

17. Упругость пара раствора, содержащего 4,9 г неизвестного вещества в 100 г CCl_4 , при 20 °C равна 0,1105 атм. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества, если теплота испарения четыреххлористого углерода 32,4 кДж/моль, а его нормальная температура кипения 76,8 °C.

18. Для определения молекулярных масс многих органических веществ методом криоскопии в качестве растворителей используют бензол ($K_f = 5,16$) или камфару ($K_f = 40,27$). Какой из этих растворителей предпочтительнее для наиболее точного определения молекулярной массы?

19. Вычислите концентрацию (в вес.%) водного раствора сахара ($M = 342 \text{ г/моль}$), если он замерзает при температуре $-0,8 \text{ °C}$. Криоскопическая постоянная воды $K_f = 1,86$.

20. Рассчитайте состав раствора бензол — толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100 °C, а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давление пара чистых бензола и толуола при 100 °C равно 1350 Торр и 556 Торр соответственно.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КИНЕТИКА

7. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

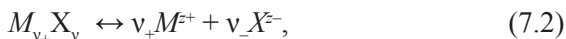
7.1. Теория электролитической диссоциации

Основным положением теории Аррениуса является то, что в растворах электролитов происходит самопроизвольная диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным. Степенью электролитической диссоциации называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, n , к исходному числу растворенных молекул n_0 (сумме продиссоциировавших на ионы n и непродиссоциировавших n_a):

$$\alpha = \frac{n}{n + n_a} = \frac{n}{n_0} = \frac{c}{c_0}. \quad (7.1)$$

Вследствие диссоциации и увеличения общего числа частиц в растворе возрастают значения параметров коллигативных свойств. Эти значения пропорциональны общей концентрации всех частиц в растворе (ионов и недиссоциированных молекул).

Для одного и того же электролита степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора. В результате диссоциации в растворе устанавливается равновесие между молекулами и ионами:



которое, как и обычное химическое равновесие, можно описать константой равновесия, называемой в данном случае *константой диссоциации*:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[M^{z+}]^{v_+} [X^{z-}]^{v_-}}{[M_{v_+} X_{v_-}]}. \quad (7.3)$$

Используя уравнение (7.1), выразим равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул через степень диссоциации и исходную концентрацию c_0 электролита $M_{v_+} X_{v_-}$:

$$[M^{Z+}] = v_+ \cdot \alpha \cdot c_0, \quad (7.4)$$

$$X^{Z-} = v_- \cdot \alpha \cdot c_0, \quad (7.5)$$

$$[M_{v_+} X_{v_-}] = (1 - \alpha) \cdot c_0, \quad (7.6)$$

тогда выражение для константы диссоциации (7.3) можно преобразовать к виду

$$K_{\text{дисс}} = \frac{v_+ \cdot v_- \cdot \alpha^2 \cdot c_0}{(1 - \alpha)}. \quad (7.7)$$

Для 1–1-валентного электролита ($v_+ = v_- = 1$) выражение (7.7) упрощается:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha) \quad \text{или} \quad K_{\text{дисс}} = \alpha^2 / \{V_0(1 - \alpha)\}, \quad (7.8)$$

и называется законом разведения Оствальда (величина, обратная молярной концентрации, $V_0 = 1/c_0$, называется разведением). Решая квадратное уравнение и принимая во внимание что $\alpha > 0$, можно рассчитать степень диссоциации:

$$\alpha = (\sqrt{K^2 + 4Kc_0} - K) / 2c_0. \quad (7.9)$$

При $c_0 \rightarrow 0$ или при $K \rightarrow \infty$ степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$, т. е. электролит становится полностью диссоциированным. При малых константах диссоциации и при достаточно больших концентрациях электролита, когда $K^2 \ll 4Kc_0$,

$$\alpha \approx \sqrt{K/c_0}. \quad (7.10)$$

В теории электролитической диссоциации Аррениуса силы взаимодействия между ионами не принимаются во внимание и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам.

Теория электролитической диссоциации позволила классифицировать вещества, хотя и условно, на сильные и слабые электролиты, она дала возможность определить понятия кислоты и основания, а также объяснить невыполнение законов, описывающих коллигативные свойства идеальных растворов (осмотическое давление, упругость пара над раствором, изменение температуры замерзания и кипения и т. д.), даже при существенном разбавлении растворов

электролитов. По теории Аррениуса изотонический коэффициент, введенный эмпирически Вант-Гоффом как поправочный множитель i при расчете осмотического давления ($\pi = icRT$), появляется как естественный результат электролитической диссоциации, увеличивающей общее число частиц в растворе (природа частиц неважна, а только их концентрация):

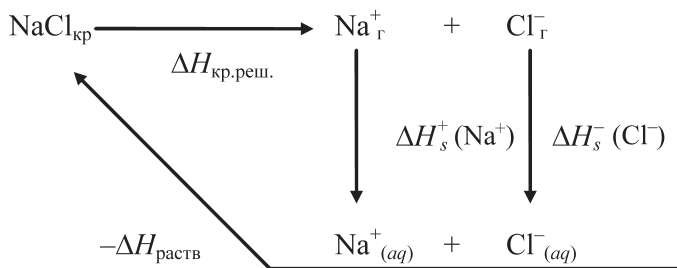
$$i = 1 + \alpha(v-1). \quad (7.11)$$

Теория электролитической диссоциации Аррениуса в ее классическом виде применима только к разбавленным растворам слабых электролитов и совершенно неприменима количественно к растворам сильных электролитов любых концентраций. Существенным недостатком теории Аррениуса является то, что она не раскрывает причин, вызывающих диссоциацию электролитов в растворах. Последующее развитие теории электролитов основывается на учете взаимодействий типа электролит — растворитель, так называемых ион-дипольных взаимодействий и ион-ионных взаимодействий.

7.2. Явления сольватации

Энергия сольватации ионов i -сорта представляет собой выигрыш энергии, который получается при перенесении 1 моль данных ионов из вакуума в данный растворитель. Аналогичным образом можно ввести понятие теплоты сольватации.

Полагая, что энергетический выигрыш при сольватации и является причиной диссоциации, можно составить следующий термодинамический цикл:



Здесь $\Delta H_{\text{раств}}$ — тепловой эффект растворения NaCl при образовании бесконечно разбавленного раствора. Из представленного цикла можно записать:

$$\begin{aligned}\Delta H_s(\text{NaCl}) &= \Delta H_s(\text{Na}^+) + \Delta H_s(\text{Cl}^-) = \\ &= \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{кр. реш.}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Теоретический расчет энергии сольватации отдельных ионов возможен с использованием теории Борна, которая приводит к следующему выражению:

$$\Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{D}\right), \quad (7.12)$$

где $z_i e_0$ — заряд иона; D — диэлектрическая постоянная растворителя; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; r_i — радиус иона.

Теплота сольватации может быть вычислена с использованием уравнения Борна — Бьеррума:

$$\Delta H_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \frac{d\epsilon}{dT}\right). \quad (7.13)$$

Таким образом, по теории Борна энергия и теплота сольватации иона определяются его зарядом и размерами, а также диэлектрической постоянной растворителя.

Энтропия сольватации ΔS_s может быть рассчитана из разности теплоты и энергии сольватации:

$$T\Delta S_s = \Delta H_s - \Delta G_s. \quad (7.14)$$

Обсуждая строение сольватных оболочек, можно выделить первичный и вторичный сольватные слои. В первый включены молекулы растворителя, прочно связанные с ионом и перемещающиеся вместе с ним. Во второй — все молекулы растворителя, состояние которых отличается от их состояния в чистом растворителе. Среднее число молекул растворителя, прочно связанных с одним ионом, называется *числом сольватации* (или *гидратации* для водных растворов), n_h . Различные методы определения чисел гидратации приводят к значениям, заметно отличающимся друг от друга.

7.3. Ион-ионные взаимодействия. Метод активностей

Всю совокупность взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций *активности* ионов. При этом, как и в растворах неэлектролитов, предполагается, что все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие не концентрации, а активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений. Активность, таким образом, представляет собой некую эффективную или «исправленную» концентрацию, учитывающую все формы взаимодействий в системе. Поэтому активность можно представить как произведение концентрации на некоторый переменный фактор, называемый *коэффициентом активности* и включающий поправку на силы взаимодействия. Поскольку существуют различные способы выражения концентрации, то им соответствуют различные шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_c = fc, \quad a_m = \gamma m, \quad a_N = f^{(N)}N, \quad (7.15)$$

где c , m , N — молярная концентрация, моляльная концентрация и мольная доля; f , γ и $f^{(N)}$ — молярный, моляльный и рациональный коэффициенты активности соответственно.

Активность электролита связана с активностями отдельных ионов следующим соотношением:

$$a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}. \quad (7.16)$$

Поскольку невозможно определить отдельно активности катионов и анионов, вводят понятие средней ионной активности:

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_s} = \sqrt[3]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}, \quad (7.17)$$

где

$$v = v_+ + v_-. \quad (7.18)$$

Исходя из общих соотношений для активности (7.15) и используя в качестве концентрации, например, моляльность m , активности катионов и анионов можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} a_+(m) &= \gamma_+ m_+ = \gamma_+ v_+ m, \\ a_-(m) &= \gamma_- m_- = \gamma_- v_- m. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Используя выражения для активности соли (7.16) и средней активности (7.17), можно получить следующее соотношение:

$$a_{\pm}(m) = (\gamma_+^{v_+} v_+^{v_+} m^{v_+} \gamma_-^{v_-} v_-^{v_-} m^{v_-})^{\frac{1}{v}} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} m. \quad (7.20)$$

Аналогично понятию средней ионной активности вводят понятие среднего ионного коэффициента активности:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}. \quad (7.21)$$

Подставляя уравнение (7.21) в (7.20), получаем

$$a_{\pm}(m) = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \gamma_{\pm} m = L \gamma_{\pm} m \quad (7.22)$$

или

$$a_s(m) = L^v \gamma_{\pm}^v m^v, \quad (7.23)$$

здесь $L = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$ — коэффициент, зависящий от типа электролита.

Теория сильных электролитов Дебая — Хюккеля позволяет рассчитывать средний ионный коэффициент активности:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}, \quad (7.24)$$

где a — это минимальное расстояние, на которое могут сблизиться взаимодействующие ионы. Коэффициенты A и B можно вычислить, подставив соответствующие константы:

$$A = \frac{e^2 \chi}{2,303 \cdot 2 \varepsilon k T \sqrt{I}} = \quad (7.25)$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \cdot \frac{e^3}{2,303 k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} = \frac{1,8246 \times 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{моль}^{-1/2} \text{л}^{1/2} \text{К}^{3/2},$$

$$B = \frac{\chi}{2,303 \sqrt{I}} = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000 k}} \cdot \frac{1}{(\varepsilon T)^{1/2}} = \frac{50,29 \times 10^8}{(\varepsilon T)^{1/2}} \text{см}^{-1} \text{моль}^{-1/2} \text{л}^{1/2} \text{К}^{1/2}, \quad (7.26)$$

а величина I называется ионной силой раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (7.27)$$

Полученное решение (7.24) может быть несколько упрощено для достаточно разбавленных растворов, которым соответствуют очень малые значения ионной силы. Если $Ba\sqrt{I} \ll 1$, то

$$\lg f_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}. \quad (7.28)$$

Также к нему можно прийти, если пренебречь собственными размерами ионов, представляя их материальными точками, из чего следует, что они могут сближаться между собой на бесконечно малое расстояние, т. е. $a = 0$.

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Равновесия в растворах электролитов»

1. Равновесия в растворах электролитов. Степень диссоциации, константа диссоциации, их взаимосвязь. Коллигативные свойства применительно к растворам электролитов. Изотонический коэффициент и его связь со степенью диссоциации. Недостатки классической теории диссоциации Аррениуса.

2. Ион-дипольные взаимодействия в растворах электролитов. Механизм образования растворов электролитов, ионофоры и ионогены.

3. Энергия кристаллической решетки ионного кристалла. Модельный метод Борна. Термодинамический цикл Борна — Габера. Явление сольватации ионов. Энергия и теплота сольватации, их оценка из экспериментальных данных и модельных представлений (метод непрерывной среды, уравнение Борна — Бьеррума). Энтропия сольватации, числа сольватации. Методы их оценки.

4. Активность и коэффициент активности компонентов растворов. Выбор стандартного состояния. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности.

5. Экспериментальные методы определения коэффициента активности: по упругости пара растворенного вещества; по упругости пара растворителя; крио- и эбулиоскопия; осмотическое давление; растворимость труднорастворимой соли; потенциометрия. Ионная сила раствора.

6. Модельные представления теории сильных электролитов. Ион-ионные взаимодействия, теория Дебая — Хюккеля. Ионная атмосфера.

7. Исходные посылки и допущения при выводе уравнений теории. Основные этапы вывода уравнения для среднего ионного коэффициента активности.

8. Радиус ионной атмосферы и его зависимость от различных параметров.

9. Применение теории Дебая — Хюккеля к растворам слабых электролитов и труднорастворимым веществам.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Рассчитайте pH 0,1 M раствора аммиака в воде. Необходимые для расчета данные возьмите в справочнике.

2. Рассчитайте pH 0,05 M раствора уксусной кислоты в воде. Необходимые для расчета данные возьмите в справочнике.

3. Рассчитайте pH $1 \cdot 10^{-8}$ M раствора HCl в воде. Необходимые для расчета данные возьмите в справочнике.

4. Расположите соли NaCl, Na_2CO_3 , AlCl_3 в порядке возрастания значений pH в их водных растворах с одинаковой мольной концентрацией. Объясните причины различий.

5. Рассчитайте произведение растворимости малорастворимой соли AgBr в воде на основании следующей информации: $\Delta G_f^\circ(\text{AgBr, тв}) = -95,94$ кДж/моль, $\Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 77,11$ кДж/моль, $\Delta G_f^\circ(\text{Br}^-, \text{aq}) = -102,8$ кДж/моль.

6. Запишите уравнение для вычисления ионной силы раствора электролита. Вычислите ионную силу раствора, содержащего: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,2 моль/л; K_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л; FeBr_3 с концентрацией 0,3 моль/л.

7. Запишите уравнение, связывающее среднюю ионную активность a_{\pm} электролита CuBr_2 с активностью этого электролита a .

8. Две одноосновные органические кислоты при некоторой концентрации имеют разные степени диссоциации: первая — 0,2, а вторая — 0,5. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?

9. Будет ли изменяться растворимость труднорастворимой соли при внесении в раствор растворимой соли, содержащей одноименный катион или анион? Если да, то как и почему?

10. Будет ли изменяться растворимость труднорастворимой соли при внесении в раствор растворимой соли, не содержащей в своем составе ионов, составляющих труднорастворимую соль? Если да, то как и почему?

11. Как изменится радиус ионной атмосферы при переходе от водного (диэлектрическая постоянная 81) раствора сильного электролита к спиртовому (диэлектрическая постоянная 24) той же концентрации при той же температуре?

12. Как зависит средний ионный коэффициент активности от концентрации сильного электролита (в широком диапазоне концентраций)?

13. Упругость пара над раствором нитрата кальция (концентрация 0,4 моль/кг) при 100 °С равна 747 мм рт. ст. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата кальция.

14. Упругость пара воды при 80 °С равна 355,1 мм рт. ст. Определите упругость пара над 3,73 % раствором хлорида калия, если кажущаяся степень диссоциации KCl равна 78,7 %.

15. Температура кипения раствора, содержащего 3,4 г BaCl_2 в 100 г воды, равна 100,208 °С. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлористого бария, если $K_{\text{св}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

16. Температура замерзания раствора гидроксида бария, содержащего 1 моль Ba(OH)_2 в 64 л, равна -0,0833 °С. Определите концентрацию гидроксогрупп в растворе.

17. Рассчитайте pH растворов азотной кислоты с концентрациями соответственно 10^{-2} М и 10^{-7} М .

18. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25 °С равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Чему равна концентрация ионов водорода и pH раствора, если к 1 л 1 н раствора уксусной кислоты добавить 8,2 г ацетата натрия? Считать раствор идеальным, принять, что объем раствора при внесении соли практически не изменяется.

18. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25 °С равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Чему равна концентрация ионов водорода и pH раствора, если к 1 литру 1 н раствора уксусной кислоты добавить 8,2 г ацетата натрия? Считать раствор идеальным, принять, что объем раствора при внесении соли практически не изменяется.

19. Константа диссоциации бензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) равна $6,3 \cdot 10^{-5}$, а уксусной кислоты (CH_3COOH) – $1,76 \cdot 10^{-5}$. Определить отношение концентраций катионов водорода в эквимоллярных растворах бензойной и уксусной кислот.

20. Сколько воды нужно прибавить к 200 мл 0,1 М раствора гидроксида аммония, чтобы процент диссоциированных молекул удвоился.

21. Рассчитайте произведение растворимости бромида серебра в воде на основании следующих данных:

$$\Delta G_f^\circ(\text{AgBr}_{\text{тв}}) = -95,94 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+_{aq}) = 77,41 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Br}^-_{aq}) = -102,8 \text{ кДж/моль}.$$

22. Буферный раствор приготовлен сливанием 1 л 10^{-2} M раствора муравьиной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) и 0,5 л 10^{-2} M раствора гидроксида натрия. Рассчитать pH буферного раствора.

23. Вычислите m_{\pm} , a_{\pm} , a , a_- и a_+ в 0,2 моль/кг растворе сульфата алюминия, $\gamma_{\pm} = 0,023$.

24. Рассчитайте среднюю ионную активность ионов в 0,01 моль/кг растворе хлорида калия и в этом же растворе в присутствии 0,02 моль/кг раствора хлорида кальция.

25. Вычислите pH 0,008 н раствора соляной кислоты с учетом и без учета коэффициента активности.

26. Выведите выражение для активности через средний ионный коэффициент активности и моляльность для следующих электролитов: а) KNO_3 ; б) Na_2SO_4 ; в) AlCl_3 .

27. Чему равна ионная сила каждого из следующих растворов: а) 0,1 M NaCl ; б) 0,1 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) 0,1 M CuSO_4 ; г) раствора, содержащего 0,1 M Na_2HPO_4 и 0,1 M NaH_2PO_4 ?

28. Определите соотношение между концентрациями растворов CuCl_2 и KCl , имеющих одну и ту же ионную силу.

29. Вычислите pH раствора соляной кислоты, в 600 мл которого содержится 0,246 г HCl . При расчете учесть влияние ионной силы раствора.

30. Произведение растворимости сульфата стронция при 25°C равно $2,8 \cdot 10^{-7}$. Вычислите растворимость сульфата стронция в чистой воде и в 0,002 M растворе хлорида магния.

31. Растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в чистой воде при 25°C равна $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Определите растворимость этой соли: а) в 0,1 M растворе KNO_3 ; б) в 0,03 M растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

32. Вычислите константу гидролиза, pH и активность ионов OH^- и H^+ в 0,1 M растворе карбоната натрия при 298 K. Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени — $5,61 \cdot 10^{-11}$, константа автопротолиза воды — $1,27 \cdot 10^{-14}$.

33. Вычислите химический потенциал (относительно стандартного) для 0,1 M раствора серной кислоты, используя предельный закон Дебая — Хюккеля.

34. Константа диссоциации α -хлорпикриновой кислоты при 25°C равна $1,47 \cdot 10^{-3}$. Вычислите степень диссоциации кислоты при 25°C в 0,01 M водном растворе, считая раствор идеальным и неидеальным с использованием первого приближения теории Дебая — Хюккеля.

8. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

8.1. Общие положения термодинамики переноса массы и энергии в сплошных средах

В термодинамике необратимых процессов рассматриваются неравновесные явления переноса массы и энергии, протекающие с конечной скоростью. Представление о потоке и теория теплопроводности были предложены Ж. Б. Ж. Фурье. Г. С. Ом, используя представления Фурье, получил выражение известного закона прохождения электрического тока. Применив методы Фурье и Пуассона к частным задачам диффузии, А. Фик создал теорию процесса диффузии. Математическое представление соответствующих законов имеет вид:

$$\text{закон теплопроводности } W = -\lambda \text{grad } T, \quad (8.1)$$

$$\text{диффузии } I_i = -D_i \text{grad } c_i, \quad (8.2)$$

$$\text{электропроводности } j = -\alpha \text{grad } \varphi. \quad (8.3)$$

Современная неравновесная термодинамика ведет свое начало с работ Л. Онзагера, в основе теории которого лежат два принципа: принцип линейности и принцип взаимности кинетических коэффициентов.

Принцип линейности. Вблизи состояния термодинамического равновесия скорость необратимого процесса пропорциональна действующей силе (F_i). Иными словами, скорость процесса пропорциональна градиенту величины, вызывающей данный процесс. По сути, это обобщенное представление описанных выше законов Фурье, Ома и Фика. Хотя в случае диффузии соответствующей термодинамической силой, вызывающей этот процесс, с термодинамической точки зрения правильнее считать градиент химического потенциала, а не градиент концентрации.

Количественно скорость процесса переноса определяется значением плотности потока (J). Под плотностью потока понимают количество вещества, заряда или энергии, прошедшее за единицу времени через сечение единичной площади, расположенное

перпендикулярно направлению потока. Отсюда аналитическая форма записи этого принципа следующая:

$$J_i = L \times F_i. \quad (8.4)$$

Коэффициент пропорциональности L носит название кинетического коэффициента. Для процессов теплопроводности, диффузии и электропереноса кинетические коэффициенты связаны соответственно с коэффициентом теплопроводности (уравнение (8.1)), коэффициентом диффузии (уравнение (8.2)) и удельной проводимостью (уравнение (8.3)). Движущей силой процесса переноса является в общем случае градиент обобщенного термодинамического потенциала ($F_i = -\text{grad } \psi$). В упомянутых выше примерах это соответственно градиенты температуры ($F_i = -\text{grad } T$), химического потенциала ($F_i = -\text{grad } \mu_i$) и электрического потенциала ($F_i = -\text{grad } \phi$). Знак «минус» появляется вследствие того, что поток и движущая сила являются векторными величинами, а, как правило, соответствующие градиенты, играющие роль этих движущих сил, направлены в противоположную по потоку сторону.

Принцип взаимности кинетических коэффициентов. Теория Онзагера приобретает исключительно большое значение при описании сложных процессов, получающихся путем наложения друг на друга более простых. Так, например, наложение постоянного электрического поля на раствор электролита приведет к возникновению не только переноса заряда, но и переноса массы. При наложении температурного поля на систему наряду с переносом тепла могут одновременно осуществляться и процессы диффузии и электропереноса (эффекты Соре и Зеебека соответственно). То есть поток одной природы может быть вызван воздействием на систему сил различной природы. Следовательно, в общем виде процессы переноса, могущие протекать в системе, должны представляться следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} \times F_1 + L_{12} \times F_2 + L_{13} \times F_3 + \dots + L_{1i} \times F_i, \\ J_2 &= L_{21} \times F_1 + L_{22} \times F_2 + L_{23} \times F_3 + \dots + L_{2i} \times F_i, \\ J_3 &= L_{31} \times F_1 + L_{32} \times F_2 + L_{33} \times F_3 + \dots + L_{3i} \times F_i, \\ J_i &= L_{i1} \times F_1 + L_{i2} \times F_2 + L_{i3} \times F_3 + \dots + L_{ii} \times F_i. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Здесь диагональные кинетические коэффициенты $L_{11}, L_{22}, L_{33}, \dots, L_{ii}$ соответствуют «чистым» процессам, тогда как остальные отвечают процессам взаимного влияния. Суть принципа взаимности можно сформулировать следующим образом: если i -й поток (J_i) вызывается j -й силой, то и j -й поток (J_j) в равной мере вызывается i -й силой. Аналитически это можно представить в виде равенства перекрестных кинетических коэффициентов:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (8.6)$$

8.2. Диффузия

Диффузией называется направленный перенос вещества в неподвижной среде (например, в среде растворителя, в кристаллической решетке) под влиянием градиента концентрации (химического потенциала). Скорость диффузии количественно оценивается величиной потока, т. е. количеством вещества, проходящим через поперечное сечение в единицу времени, или плотностью потока, т. е. количеством вещества, проходящим через поперечное сечение единичной площади в единицу времени: $\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{d\tau}$. Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика.

Согласно *первому закону Фика*, скорость диффузии, количественно выражаемая потоком массы, пропорциональна градиенту концентрации $\left(\frac{dc_i}{dx}\right)$ и площади поперечного сечения S (если количественной характеристикой выступает поток). Если в качестве количественной характеристики выступает плотность потока, то в этом случае скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации:

$$J_i^{\text{дифф}} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm_i}{d\tau} = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right), \quad (8.7)$$

где D_i — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии частиц i -го сорта. По физическому смыслу коэффициент диффузии представляет собой плотность потока при

единичном градиенте концентрации, размерность коэффициента диффузии — м²/с. Знак минус соответствует тому, что диффузия вещества направлена в сторону меньшей концентрации.

Второй закон Фика устанавливает зависимость концентрации в данной точке диффузионной среды от времени:

$$\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_\tau. \quad (8.8)$$

Аналитическое выражение второго закона Фика показывает, что скорость изменения концентрации прямо пропорциональна пространственному изменению градиента концентрации.

Сравнение первого закона Фика (8.7) и уравнения для потока массы, описывающего только диффузию, позволяет сопоставить кинетический коэффициент L с коэффициентом диффузии D_i . Для этого уравнение связи химического потенциала с активностью (концентрацией)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i \gamma_i) = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i \quad (8.9)$$

продифференцируем по x :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} &= RT \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \right) = \\ &= RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \frac{\partial \ln c_i}{\partial x} = \frac{RT}{c_i} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Подставляя выражение градиента химического потенциала (8.10) в уравнение (8.4), записанного для потока диффузии при условии отсутствия других движущих сил, вызывающих поток массы, получим

$$J_i^{\text{дифф}} = -L \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -L \frac{RT}{c_i} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (8.11)$$

Сравнивая уравнения (8.11) и (8.7), можно записать, что

$$D_i = L \frac{RT}{c_i} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right). \quad (8.12)$$

Для идеальных систем, когда коэффициент активности $\gamma_i = 1$, уравнение (8.12) упрощается:

$$D_i^0 = L \frac{RT}{c_i} \quad \text{или} \quad L = \frac{D_i^0 c_i}{RT}. \quad (8.13)$$

Выражение для потока диффузии тогда можно представить в виде

$$J_i^{\text{дифф}} = -\frac{D_i c_i}{RT} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right)^{-1} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (8.14)$$

или для идеальной системы (предельно разбавленный раствор $c_i \rightarrow 0$, $\gamma_i \rightarrow 1$, $D \rightarrow D_i^0$):

$$J_i^{\text{дифф}} = -\frac{D_i^0 c_i}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial x}. \quad (8.15)$$

Отсюда видно, что плотность потока диффузии пропорциональна концентрации i -тых частиц.

8.3. Миграция

Миграцией называют перенос вещества (массы) под действием электрического поля, т. е. движущей силой переноса в данном случае является градиент электрического потенциала $\text{grad } \varphi = \frac{d\varphi}{dx}$. Плотность потока можно представить как произведение концентрации движущихся частиц на скорость их перемещения вдоль направления движущей силы:

$$J^{\text{мигр}} = c_i \times v. \quad (8.16)$$

Очевидно, что скорость движения заряженной частицы пропорциональна приложенному электрическому полю:

$$v = u_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (8.17)$$

здесь u_i — скорость движения заряженной частицы в поле единичного градиента заряда ($\frac{\partial \varphi}{\partial x} = 1$ В/м), называемая *абсолютной скоростью*. Подставляя уравнение для скорости движения частицы (8.17) в выражение для потока миграции (8.16) и учитывая, что направление движения катионов ($z_i > 0$) совпадает с направлением поля, а направление движения анионов ($z_i < 0$) противоположно ему, получаем

$$J_i^{\text{мигр}} = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (8.18)$$

В уравнении (8.18) отношение $\frac{z_i}{|z_i|}$ регулирует лишь различие в знаках для противоположного переноса катионов и анионов.

8.4. Электрохимический потенциал

В общем случае ионы движутся как под действием градиента химического потенциала, так и под действием градиента электрического потенциала. Поэтому общий поток ионов представляет собой сумму потоков диффузии и миграции:

$$J_i = J_i^{\text{дифф}} + J_i^{\text{мигр}} = - \frac{D_i c_i}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (8.19)$$

Полный дифференциал функции Гиббса для системы, в которой наряду с химической работой может осуществляться и электрическая работа (направленное перемещение заряженных частиц), запишется следующим образом:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \phi dq_i. \quad (8.20)$$

В условиях $T, p = \text{const}$, представляя заряд, переносимый частицами i -го сорта в виде $q_i = z_i e N_A n_i = z_i F n_i$ (где $F = e N_A$ — это константа, называемая числом Фарадея), уравнение (8.20) упрощается:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \phi dn_i = \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i. \quad (8.21)$$

Выражение в скобках отражает обобщенное действие химических и электрических сил и называется *электрохимическим потенциалом*:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi. \quad (8.22)$$

Движущей силой процесса, вызванного одновременным действием градиентов химического и электрического потенциалов, является градиент электрохимического потенциала:

$$\text{grad } \tilde{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } \phi. \quad (8.23)$$

Из общего условия термодинамического равновесия ($dG_{p,T} = 0$) следует:

$$\text{grad } \tilde{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } \phi = 0. \quad (8.24)$$

Таким образом, по условию электрохимического равновесия не изменяющееся во времени распределение данного сорта ионов в системе не обязательно соответствует условиям $\text{grad } \mu_i = 0$ и $\text{grad } \phi = 0$, а может быть результатом взаимной компенсации градиентов химического и электрического потенциалов. При этом отсутствие суммарного потока массы

$$J_i = J_i^{\text{дифф}} + J_i^{\text{мигр}} = 0. \quad (8.25)$$

соответствует отсутствию суммарной движущей силы, т. е. градиента электрохимического потенциала ($\text{grad } \tilde{\mu}_i$). Это позволяет установить связь между коэффициентом диффузии D_i и абсолютной скоростью движения ионов u_i (уравнение *Нернста — Эйнштейна*):

$$\frac{D_i^0}{RT} = \frac{u_i^0}{|z_i|F}. \quad (8.26)$$

8.5. Электропроводность растворов электролитов

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов зависит от геометрических размеров проводника:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (8.27)$$

где ρ — удельное сопротивление; l — длина проводника (расстояние между электродами); S — площадь поперечного сечения проводника (для растворов — площадь электродов). Величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (8.28)$$

называется удельной электропроводностью. Размерность удельной электропроводности $[\kappa] = \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1} = \text{См/м}$. Удельной электропроводностью называется электропроводность объема раствора,

заклученного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рис. 8.1.

При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих при ее частичной диссоциации. С ростом концентрации электролита удельная электропроводность κ сначала увеличивается, что объясняется увеличением числа ионов (носителей заряда) в растворе. Однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению увеличения удельной электропроводности от концентрации и даже к ее уменьшению (рис. 8.1).

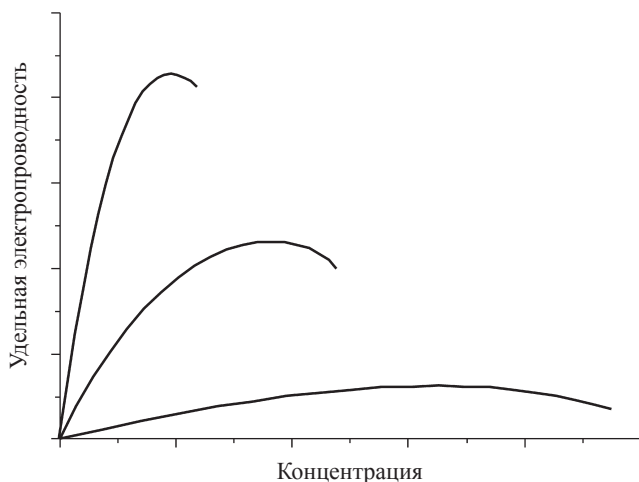


Рис. 8.1. Характерный вид зависимости удельной электропроводности от концентрации электролитов

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность κ делят на концентрацию. В случае если в качестве концентрации выбрана нормальность электролита $N = \nu_+ z_+ c = \nu_- |z_-| c$, полученную величину

$$\lambda = \frac{\kappa}{N} = \frac{\kappa}{v_+ z_+ c} = \frac{\kappa}{v_- |z_-| c} \quad (8.29)$$

называют эквивалентной электропроводностью, а при использовании молярной концентрации c получают молярную электропроводность.

Эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность раствора электролита, содержащего 1 г-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (рис. 8.2).

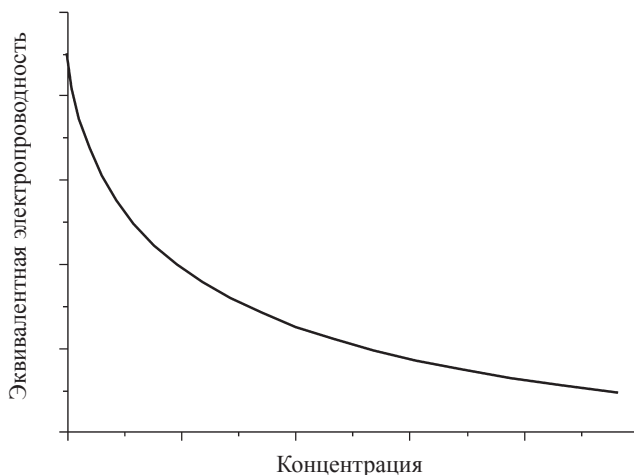


Рис. 8.2. Характерный вид зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации электролитов

При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ^0 , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий.

8.6. Подвижность ионов, их связь с эквивалентной электропроводностью. Законы Кольрауша

Плотностью электрического тока называется количество заряда, перенесенного через поперечное сечение единичной площади за 1 секунду. Если плотность потока миграции выразить через количество молей, а заряд одного моля частиц с зарядом ze равен zeN_A , то связь между плотностью электрического тока и плотностью потока миграции имеет вид

$$i = J^{\text{мигр}} \cdot zeN_A = J^{\text{мигр}} zF. \quad (8.30)$$

В растворе бинарного электролита ток переносится катионами и анионами. Поэтому для плотности тока при условии $\text{grad } \mu = 0$, используя уравнение (8.18), можно записать:

$$i = z_+ F J_+ + z_- F J_- = -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi + z_- F u_- c_- \text{grad } \varphi. \quad (8.31)$$

Из условия электронейтральности следует

$$z_+ c_+ = -z_- c_- = \alpha z_+ v_+ c = -\alpha z_- v_- c. \quad (8.32)$$

Тогда выражение для плотности тока (8.31) можно преобразовать:

$$i = -\alpha z_+ v_+ c F (u_+ + u_-) \text{grad } \varphi. \quad (8.33)$$

С другой стороны, плотность электрического тока можно выразить из закона Ома:

$$i = -\frac{\text{grad } \varphi}{\rho} = -\alpha \text{grad } \varphi = -z_+ v_+ c \lambda \text{ grad } \varphi. \quad (8.34)$$

Сравнивая уравнения (8.33) и (8.34), приходим к выводу, что

$$\lambda = \alpha F (u_+ + u_-) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (8.35)$$

$\lambda_+ = F u_+$ и $\lambda_- = F u_-$ называются подвижностями ионов. В растворах сильных электролитов, для которых $\alpha = 1$,

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (8.36)$$

При бесконечном разведении ($c \rightarrow 0$), когда $\alpha \rightarrow 1$, уравнение (8.35) независимо от типа электролита трансформируется к виду

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (8.37)$$

где λ_+^0 и λ_-^0 — предельные подвижности ионов.

Уравнения (8.36) и (8.37) отражают закон **Кольрауша**, физическая сущность которого состоит в том, что *в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга*.

Разделив уравнение (8.35) на уравнение (8.37) и несколько преобразовав результат, получим

$$\lambda = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^0 + u_-^0} \lambda^0 = \alpha f_\lambda \lambda^0, \quad (8.38)$$

где $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^0 + u_-^0}$ — коэффициент электропроводности.

Для слабых электролитов, для которых можно пренебречь ион-ионным взаимодействием, $u_i = u_i^0$ и, следовательно, $f_\lambda \approx 1$. При таком допущении уравнение (8.38) упрощается:

$$\lambda = \alpha \lambda^0. \quad (8.39)$$

В сильных электролитах $\alpha = 1$, но в результате ион-ионных взаимодействий $u_i < u_i^0$ и, следовательно, $f_\lambda < 1$.

Для слабого 1–1-зарядного электролита при условии $\alpha \ll 1$ константа диссоциации может быть представлена как

$$K_a = \alpha^2 c. \quad (8.40)$$

Выразив α из уравнения (8.40), подставим ее в (8.39) и прологарифмируем:

$$\lg \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (8.41)$$

Для разбавленных растворов сильных 1–1-зарядных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение

$$\lambda = \lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}. \quad (8.42)$$

8.7. Законы электролиза Фарадея

Электрический ток — это направленное движение заряженных частиц. В металлах такими частицами (носителями заряда) выступают электроны, а в растворах электролитов — ионы (катионы и анионы). Если через цепь, состоящую из металлических электродов и раствора электролита, пропускать постоянный электрический ток, то на границе раздела фаз неизбежно должны осуществляться электрохимические реакции, т. е. окислительно-восстановительные процессы с участием электронов, сопровождающиеся превращением вещества. Эти реакции, протекающие на электродах в результате прохождения электрического тока, называются электролизом. Например, при электролизе раствора хлорида меди CuCl_2 на отрицательном электроде будут восстанавливаться катионы меди, т. е. к ним присоединяются электроны:



Одновременно на аноде будет происходить окисление хлорид-ионов, т. е. отдача ими электронов:



Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называют катодом, а электрод, на котором протекает процесс окисления, — анодом. Не всегда ионы, участвующие в переносе заряда в растворах, являются участниками электрохимических реакций, протекающих на электродах. Так, например, при пропускании постоянного электрического тока через раствор сульфата калия K_2SO_4 носителями заряда будут ионы K^+ и SO_4^{2-} , в то время как в процессах передачи заряда на электродах будут участвовать молекулы воды:



Соотношения между количеством электричества, прошедшем через систему в процессе электролиза, и количеством веществ, претерпевших превращения в ходе реакций, описываются *законами Фарадея*.

1-й закон. Масса m вещества, претерпевшего превращение на электроде при прохождении через него постоянного тока, пропорциональна количеству пропущенного электричества, т. е. силе тока и времени:

$$m = k_{\text{эx}} Q = k_{\text{эx}} I \tau. \quad (8.47)$$

Константу пропорциональности $k_{\text{эx}}$ называют электрохимическим эквивалентом. По физическому смыслу электрохимический эквивалент — это масса претерпевшего превращение на электроде вещества при пропускании 1 Кл электричества.

2-й закон. При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны их эквивалентным массам ($M_{\text{э}}$). Аналитически этот закон можно представить следующим образом:

$$\text{при } Q = \text{const} \quad \frac{m_1}{M_{\text{э}_1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}_2}} = \dots = \frac{m_i}{M_{\text{э}_i}}. \quad (8.48)$$

Количество электричества, необходимое для того, чтобы масса претерпевшего превращения вещества стала равной эквивалентной массе, называется константой Фарадея и представляет собой суммарный заряд одного моля электронов:

$$Q_{\text{э}} = N_A e = F = 96487 \text{ Кл}. \quad (8.49)$$

В случае $Q = F$ первый закон Фарадея принимает вид

$$M_{\text{э}} = k_{\text{эx}} F. \quad (8.50)$$

Разделив уравнение (8.47) на (8.50), можно получить объединенное выражение 1-го и 2-го законов Фарадея:

$$m = \frac{Q}{F} M_{\text{э}}. \quad (8.51)$$

Законы Фарадея являются общими и точными (или, как иногда говорят, абсолютными) законами электрохимии. Однако на практике при проведении электрохимических процессов часто наблюдают отклонения от этих законов. Эти отклонения кажущиеся — они возникают за счет одновременного протекания неучтенных побочных

процессов или химических реакций, в которые вступает продукт, или за счет его неконтролируемых потерь. Эффективность электрохимического процесса оценивается величиной, называемой *выходом по току*:

$$\omega = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \quad (8.52)$$

Также выход по току можно связать с теоретически и практически требуемыми значениями количества электричества для получения определенного количества продукта m_i :

$$\omega = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{пр}}} = \frac{I_{\text{теор}}}{I_{\text{пр}}} = \frac{\tau_{\text{теор}}}{\tau_{\text{пр}}} \quad (8.53)$$

8.8. Числа переноса и методы их определения

Поскольку в растворах электролитов существует как минимум два типа носителей заряда (катионы и анионы) и их подвижности неодинаковы, то очевидно, что количество электричества, переносимое ионами каждого сорта, неодинаково. Количественной оценкой этого является величина, которая называется *числом переноса* данного сорта ионов и представляет собой *долю электричества, переносимую данным сортом ионов*:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad (8.54)$$

Из уравнений (8.54) очевидно, что сумма чисел переноса всегда равна единице:

$$t_+ + t_- = 1. \quad (8.55)$$

Для растворов сильных электролитов числа переноса можно выразить через подвижности ионов:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (8.56)$$

Метод Гитторфа. При пропускании электрического тока через электрохимическую систему происходит изменение содержания

электролита в растворе около электродов. Это связано с 1) движением ионов в электрическом поле и 2) участием их в электродных процессах. Связь между числами переноса и изменением содержания электролита вблизи каждого из электродов можно установить путем составления материального баланса процесса электролиза. Дальнейшее объяснение удобнее провести на конкретном примере. Рассмотрим электролиз раствора CdCl_2 . На рис. 8.3 приведена схема ячейки Гитторфа. Electroдами служат пластины из инертного металла (платины). Пространство между электродами разделено двумя пористыми диафрагмами на три отделения: катодное, среднее и анодное.

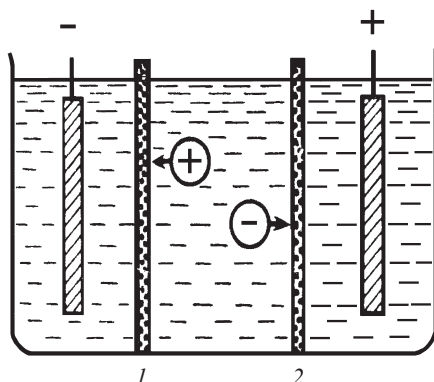
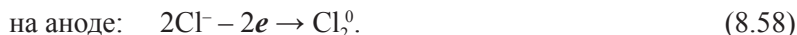


Рис. 8.3. Схема ячейки Гитторфа:

1, 2 — полупроницаемые перегородки, отделяющие катодное и анодное пространства

При пропускании через раствор постоянного тока на электродах пойдут следующие процессы:



Если через раствор пройдет Q кулонов электричества, согласно закону Фарадея на катоде претерпит превращение $\frac{Q}{F}$ г-экв ионов кадмия, а на аноде — $\frac{Q}{F}$ г-экв хлорид-ионов.

Через диафрагмы 1 и 2, как и через любое сечение цепи, перенесено Q кулонов электричества, в растворе оно переносится катионами (Q_+) и анионами (Q_-). Поэтому количество катионов и анионов (в г-экв), прошедших через диафрагмы, соответственно равно $\frac{Q_+}{F}$ и $\frac{Q_-}{F}$.

В *катодном отделении* содержание ионов кадмия Cd^{2+} уменьшается за счет электродного процесса (8.57) и увеличивается за счет движения ионов в электрическом поле (см. рис. 8.3). В то же время содержание хлорид-ионов уменьшается за счет движения их в электрическом поле в противоположном ионам кадмия направлении:

$$\Delta n_{\text{Cd}^{2+}}(\text{г-экв}) = -\frac{Q}{F} + \frac{Q_+}{F} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Q}{F}(1-t_+) = -\frac{Q}{F}t_-, \quad (8.59)$$

$$\Delta n_{\text{Cl}^-}(\text{г-экв}) = -\frac{Q}{F} = -\frac{Q}{F}t_-. \quad (8.60)$$

В *анодном отделении*, напротив, содержание ионов хлора уменьшается за счет электродного процесса (8.58) и увеличивается за счет переноса, а содержание ионов кадмия уменьшается за счет переноса:

$$\Delta n_{\text{Cd}^{2+}}(\text{г-экв}) = -\frac{Q}{F} = -\frac{Q}{F}t_+, \quad (8.61)$$

$$\Delta n_{\text{Cl}^-}(\text{г-экв}) = -\frac{Q}{F} + \frac{Q_-}{F} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_-}{F} = -\frac{Q}{F}(1-t_-) = -\frac{Q}{F}t_+. \quad (8.62)$$

В итоге содержание хлорида кадмия уменьшается на $\frac{Q}{F}t_-$ г-экв в катодном пространстве и на $\frac{Q}{F}t_+$ г-экв в анодном пространстве. Таким образом, определив изменение содержания одного из ионов или всей соли в ходе электролиза, можно рассчитать числа переноса:

$$t_- = \frac{\Delta n_{\text{Cd}^{2+}}(\text{кат. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}^-}(\text{кат. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{CdCl}_2}(\text{кат. пр.})}{-\frac{Q}{F}}, \quad (8.63)$$

$$t_+ = \frac{\Delta n_{\text{Cd}^{2+}}(\text{ан. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}^-}(\text{ан. пр.})}{-\frac{Q}{F}} = \frac{\Delta n_{\text{CdCl}_2}(\text{ан. пр.})}{-\frac{Q}{F}}. \quad (8.64)$$

На практике экспериментально определяют изменение концентрации в анодном или катодном пространствах и, зная их объем, производят расчет.

Метод движущейся границы. Сущность метода заключается в определении расстояния, на которое за известный промежуток времени переместится под действием приложенного внешнего поля граница между двумя растворами с одним общим ионом.

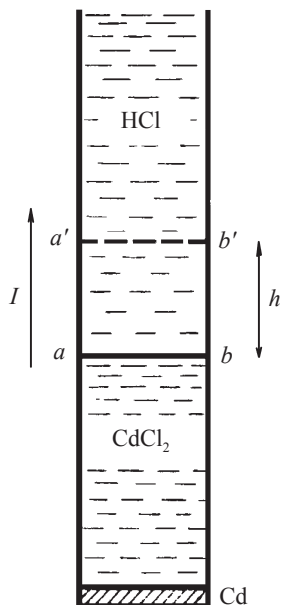


Рис. 8.4. Схема ячейки для определения чисел переноса по методу движущейся границы

На рис. 8.4 приведена схема ячейки для определения чисел переноса ионов кадмия по методу движущейся границы в растворе CdCl_2 . Растворы хлорида кадмия CdCl_2 и соляной кислоты HCl осторожно помещают в сосуд в виде узкой вертикальной трубки так, чтобы они не смешались, а образовали резкую границу раздела ab . При включении тока катионы движутся по направлению вверх и, следовательно, граница раздела перемещается вверх. Если

за некоторое время τ граница пройдет расстояние h , эквивалентное объему $V = hS$, где S — сечение трубки, то число перенесенных грамм-эквивалентов Cd^{2+} будет равно $z_{\text{Cd}^{2+}} \nu_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{CdCl}_2} V$, где c_{CdCl_2} — молярная концентрация CdCl_2 . Тогда заряд, перенесенный катионами Cd^{2+} через сечение ab , будет равен $z_{\text{Cd}^{2+}} \nu_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{CdCl}_2} VF$. Общее количество электричества, прошедшее через систему (Q), можно рассчитать как произведение силы тока на время $I\tau$, откуда число переноса ионов Cd^{2+} будет равно:

$$t_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{z_{\text{Cd}^{2+}} \nu_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{CdCl}_2} VF}{I\tau}. \quad (8.65)$$

Подобное выражение можно составить и для ионов водорода. Количество перенесенных грамм-эквивалентов H^+ через сечение $a'b'$ будет равно $z_{\text{H}^+} \nu_{\text{H}^+} c_{\text{HCl}} V$, а переносимый заряд — $z_{\text{H}^+} \nu_{\text{H}^+} c_{\text{HCl}} VF$, и, следовательно, число переноса ионов водорода можно рассчитать следующим образом:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{z_{\text{H}^+} \nu_{\text{H}^+} c_{\text{HCl}} VF}{I\tau}. \quad (8.66)$$

Для большей четкости границы в предварительных опытах подбирают оптимальные концентрации растворов, обеспечивающих соблюдение так называемого *регулирующего соотношения Кольрауша*:

$$\frac{t_L}{t_F} = \frac{(z\nu c)_L}{(z\nu c)_F}, \quad (8.67)$$

где индексы L и F относятся соответственно к электролитам с медленными и быстрыми ионами, в рассматриваемом случае — к растворам CdCl_2 и HCl . Соотношение Кольрауша (8.67) легко получается из уравнений (8.65) и (8.66).

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Явления переноса»

1. Системы, находящиеся вне состояния равновесия, и процессы, протекающие в них. Понятие потока и плотности потока. Движущие силы явлений переноса. Принципы линейности и взаимности потоков Онзагера, их иллюстрация.

2. Градиенты химического потенциала, электрического потенциала и температуры как движущие силы явлений переноса в простых и сложных процессах. Электрохимический потенциал.

3. Перенос массы в поле градиента концентрации. Стационарная и нестационарная диффузия. Законы диффузии Фика. Связь коэффициента диффузии в уравнении Фика с кинетическим коэффициентом в уравнении Онзагера.

4. Перенос массы в поле электрического потенциала — миграция. Абсолютная скорость движения ионов. Уравнение Нернста — Эйнштейна.

5. Удельная и эквивалентная (молярная) электропроводность, их зависимость от концентрации. Экспериментальное изучение электропроводности. Выбор ячеек и методов измерения.

6. Подвижность ионов. Взаимосвязь эквивалентной электропроводности с подвижностями ионов. Эмпирические законы Кольрауша.

7. Законы электролиза Фарадея. Выход по току. Кажущиеся отклонения от законов электролиза. Кулонометрия.

8. Числа переноса. Зависимость чисел переноса от концентрации электролита.

9. Экспериментальное определение чисел переноса. Метод Гитторфа и метод движущейся границы.

10. Предельная подвижность ионов и ее зависимость от температуры, природы растворителя, заряда и радиуса ионов.

11. Теория проводимости сильных электролитов по Дебаю — Хюккелю — Онзагеру. Зависимость электропроводности и подвижности от концентрации. Электрофоретическое и релаксационное торможение.

12. Эффекты Вина и Дебая — Фалькенгагена.

13. Механизм движения ионов гидроксония и гидроксила.

14. Использование кондуктометрии для титрования, определения растворимости труднорастворимых солей, константы и степени диссоциации.

15. Твердые электролиты и их типы. Природа носителей заряда и механизм электропереноса в твердых электролитах. Катионные и анионные проводники.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Расположите водные растворы Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 в порядке возрастания электропроводности, считая растворы предельно разбавленными. Составьте аналогичный ряд для расплавов этих солей.

2. Как будут изменяться числа переноса анионов в ряду водных предельно разбавленных растворов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 ?

3. Почему в растворах электролитов подвижность анионов, как правило, выше, чем подвижность катионов, а в расплавах наблюдается обратная картина?

4. Какие из следующих факторов влияют на эквивалентную электропроводность: концентрация, степень диссоциации, температура, вязкость раствора, расстояние между электродами, площадь электродов, радиус иона?

5. Удельная электропроводность 0,135 моль/л раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равна 0,0479 См/м. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны 349,8 См · см²/моль и 37,2 См · см²/моль соответственно.

6. В ячейке с инертными электродами ведут электролиз и через равные отрезки времени определяют удельную проводимость электролита. Постройте график $\kappa = f(\text{время})$ для случая электролиза водных растворов:

- а) HCl ; в) CuSO_4 ;
- б) KCl ; г) KOH .

7. Почему график зависимости $\log \lambda = f(\log c)$ для слабых электролитов представляет собой прямую линию? Чему равен угловой коэффициент этой прямой?

8. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18 °С равна $4,54 \cdot 10^{-4}$ См/м. Удельная электропроводность воды — $4,5 \cdot 10^{-5}$ См/м. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18 °С равны соответственно 55 и 66 См · см²/г-экв. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18 °С в моль/л, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

9. Составьте материальный баланс для ячейки Гитторфа с тремя пространствами, в которой происходит электролиз CuCl_2 :

- а) Cu-электроды;
- б) графитовые электроды;
- в) Cu-анод, Pt-катод.

10. Составьте материальный баланс в католите и анолите при проведении опыта в аппарате Гитторфа с инертными электродами в растворах:

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| а) NaCl ; | б) Na_2SO_4 ; |
| в) CuSO_4 ; | г) KOH ; |
| д) H_2SO_4 ; | е) AgNO_3 . |

11. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C . Ионное произведение воды при 25°C равно 10^{-14} . Данные о подвижностях ионов H^+ и OH^- при бесконечном разведении возьмите из справочника.

12. Какой объем 0,15 г-экв/л раствора KCl нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была численно равна эквивалентной электропроводности хлорида калия?

13. Как, используя метод измерения электропроводности, оценить степень диссоциации слабого электролита?

14. Эквивалентная электропроводность раствора KCl при бесконечном разведении и 298 К равна $149,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$. Число переноса K^+ в этом растворе равно 0,497. Рассчитайте абсолютную скорость движения иона Cl^- ($\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) в данном растворе.

15. 100 мл 0,1 н водного раствора HCl титруют 0,1 н раствором NaOH , измеряя при этом электропроводность. Нарисуйте график зависимости электропроводности раствора от количества прилитого NaOH .

16. Нарисуйте график зависимости «электропроводность — объем щелочи» при кондуктометрическом титровании смеси муравьиной и соляной кислот раствором NaOH .

17. Абсолютные подвижности ионов Na^+ и Cl^- в 0,1 г-экв/л растворе хлорида натрия в воде при 298 К соответственно равны $42,6 \cdot 10^{-5}$ и $68,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Рассчитайте удельную электропроводность этого раствора.

18. Через водный раствор KOH пропустили 1 F электричества. Какие продукты и в каких количествах выделяются на катоде и на аноде?

19. При электролизе раствора Na_2SO_4 на катоде выделилось 4 г водорода. Сколько граммов кислорода выделится при этом на аноде?

20. Через цепь, содержащую последовательно включенные серебряный кулонометр и ячейку с раствором серной кислоты, пропустили постоянный электрический ток. В результате в кулонометре выделилось 1,07 г серебра. Определите:

а) Сколько грамм водорода выделится на катоде ячейки при выходе по току 100 %?

б) Сколько грамм водорода выделится на катоде ячейки при выходе по току 90 %?

в) Сколько грамм кислорода выделится на аноде ячейки при выходе по току 100 %?

г) Сколько грамм кислорода выделится на аноде ячейки при выходе по току 80 %?

21. Во сколько раз надо увеличить силу тока по сравнению с теоретической, чтобы за то же самое время получить 16 г кислорода при электролизе воды, если выход по току составляет 80 %?

22. Сопротивление 0,01 *н* раствора нитрата калия, измеренное в сосуде с электродами, емкостное сопротивление которых $0,5 \text{ см}^{-1}$, равно 423 Ом. Определите величину удельной и эквивалентной электропроводности. Рассчитайте степень диссоциации, если подвижность катионов калия равна $64,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$, а нитрат-анионов — $61,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$.

23. 0,1 *М* раствор галогенида лития имеет удельную электропроводность 0,009 См/см при 25 °С. Подвижность катионов лития равна $39,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$. Определите эквивалентную электропроводность 0,1 *М* раствора галогенида лития и подвижность галогенид-ионов.

24. Электрическое сопротивление 0,02 *М* раствора хлорида калия при 298 К равно 82 Ом, а сопротивление 0,0025 *М* раствора сульфата калия в этой же ячейке оказалось равным 326 Ом. Удельная электрическая проводимость раствора хлорида калия равна $2,77 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$. Определите молярную электрическую проводимость раствора сульфата калия и постоянную ячейки.

25. Удельная электрическая проводимость раствора этиламина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}$) равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при 298 К, а молярная электрическая проводимость $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}$ при бесконечном разведении равна $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Рассчитайте молярную электрическую проводимость при разбавлении 16 $\text{дм}^3/\text{моль}$. Определите степень диссоциации, концентрацию гидроксогрупп и константу диссоциации этиламина.

26. Электроды, имеющие поверхность 5 см^2 и находящиеся на расстоянии 10 см, помещены в 0,01 *М* раствор уксусной кислоты при 295 К. При разности потенциалов в 70 В через раствор проходит ток силой 0,005 А. Определите удельную и молярную электрические проводимости раствора.

27. Молярные электрические проводимости растворов нитрата натрия и йодида калия соответственно равны 100,1 и 123,4 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Вычислите удельную электрическую проводимость при 291 К смеси электролитов, если концентрация нитрата натрия равна 0,005 *М*, а йодида калия — 0,01 *М*.

28. Удельная электропроводность раствора сульфата свинца при 25 °С равна $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$, а удельная электропроводность воды, пошедшей на растворения сульфата свинца, равна $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$. Вычислите

растворимость и произведение растворимости сульфата свинца, если подвижности ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} соответственно равны 70 и 80 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$.

29. Рассчитайте при 308 К эквивалентную электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении, если при этой температуре для водных растворов хлорида натрия, соляной кислоты и ацетата натрия электропроводности при бесконечном разведении соответственно равны 14,8, 48,75 и 10,98 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$.

30. Для предельно разбавленных растворов KBr , K_2SO_4 и Li_2SO_4 молярные электрические проводимости соответственно равны 151,6; 307,0; 237,2 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Вычислите молярную электрическую проводимость для предельно разбавленного раствора LiBr .

31. 1 моль слабой кислоты HA растворен в 32 л воды при 298 К и имеет эквивалентную электропроводность 9,2 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$, а при бесконечном разведении — 389 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$. Рассчитайте концентрацию катионов водорода и константу диссоциации кислоты HA .

32. 0,03 M раствор амида азотноватистой кислоты ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) имеет эквивалентную электропроводность 1,017 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$. Определите константу равновесия для диссоциации амида азотноватистой кислоты в соответствии с уравнением $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HN}_2\text{O}_2^-$, если $\lambda^\infty(\text{H}^+) = 298 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$, $\lambda^\infty(\text{Na}^+) = 39,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$ и $\lambda^\infty(\text{NaHN}_2\text{O}_2) = 93 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$.

33. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5,2 \cdot 10^{-8}$ и $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. В. Определите эквивалентные электрические проводимости и числа переноса ионов в растворе SrCl_2 .

34. Сколько времени нужно пропускать ток силой 2 А через 0,1 н раствор сульфата никеля, чтобы полностью выделить никель из 500 мл раствора, если выход по току 90 %?

35. Ток, проходя в течение 12 мин через электролизную ванну, содержащую разбавленный раствор гидроксида калия, выделяет 1680 л гремучего газа при 77 °С и давлении 750 мм рт. ст. Определить теоретическую и практическую силу тока, если выход по току составляет 90 %.

36. Раствор сульфата меди подвергают электролизу с медным катодом и платиновым анодом. В течение электролиза выделилось 6,36 г меди. Выделившийся газ собран над растворами при 18 °С и давлении 0,984 атм. Давление насыщенного пара воды при этой температуре составляет $2,037 \cdot 10^{-2}$ атм. Определите объем выделившегося газа. Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока была 0,2 А?

37. Определите продолжительность процесса при изготовлении медной матрицы толщиной 2 мм гальванопластикой при плотности тока 10 А/дм²,

если площадь пластинки — $7,6 \text{ дм}^2$, выход по току — 100 %, плотность меди — 8900 кг/м^3 .

38. При электролизе раствора сульфата никеля на катоде с площадью 200 см^2 образовался слой никеля толщиной $0,05 \text{ мм}$ и выделилось 1030 см^3 водорода (при 20°C , 760 мм рт. ст.). Определить выход никеля по току и силу тока, если электролиз продолжался 10 ч (плотность никеля 9 г/см^3).

39. Через раствор хлорида кадмия (платиновые электроды) пропускают постоянный ток в течение 1 ч силой $0,2 \text{ А}$. Число переноса катиона кадмия равно $0,414$. Определите убыль хлорида кадмия в граммах в катодном и анодном пространствах.

40. Раствор соляной кислоты был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с платиновыми электродами. Катодное отделение содержало до электролиза $0,177 \text{ г}$ хлорид анионов, а после электролиза — $0,163 \text{ г}$. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделился осадок серебра, эквивалентный $0,0825 \text{ г}$ хлорид-анионов. Чему равны числа переноса ионов H_3O^+ и Cl^- ?

41. Раствор нитрата серебра с концентрацией $0,1002 \text{ н}$ подвергли электролизу в ячейке с серебряными электродами. Катод прибыл в массу на $0,1036 \text{ г}$. После электролиза объем электролита в анодном пространстве составил $106,51 \text{ мл}$, а концентрация нитрата серебра — $0,1051 \text{ н}$. Найти числа переноса для катионов серебра и нитрат-анионов.

42. Раствор электролита АВ с концентрацией $0,1 \text{ моль/кг}$ подвергли электролизу в аппарате Гитторфа под током $0,1 \text{ А}$ в течение 9650 с . Реакции на электродах:



После завершения электролиза в анодном пространстве содержалось $0,0165 \text{ моль АВ}$ на 100 г воды. Найти числа переноса для катиона A^+ и аниона B^- .

43. Раствор хлорида кадмия был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с платиновым катодом и кадмиевым анодом. Анодное отделение содержало до электролиза $0,2016 \text{ масс. \%}$ хлорид-анионов, а после электролиза — $0,0802 \text{ г}$ хлорид-анионов в $33,59 \text{ г}$ анодного раствора. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделилось $0,06662 \text{ г}$ серебра (молярная масса серебра равна $107,9 \text{ г/моль}$). Чему равны числа переноса ионов Cd^{2+} и Cl^- ?

44. Раствор сернистой меди был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с медными электродами. Анодное отделение содержало до электролиза $1,214 \text{ г}$ ионов Cu^{2+} , а после

электролиза — 1,43 г ионов Cu^{2+} . За время электролиза на медном катоде выделилось 0,3 г меди (молярная масса меди равна 63,546 г/моль). Чему равны числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} ?

45. Раствор, содержащий 0,025 моль сульфата натрия на 100 г воды, подвергают электролизу в аппарате Гитторфа с инертными электродами. В конце опыта анодное пространство содержало 100 г воды и 0,01 моль катионов водорода. Число переноса для катиона натрия в этом растворе составляет 0,39. Определите число молей Na^+ и SO_4^{2-} в анодном пространстве в конце опыта.

46. Числа переноса анионов в водных 0,01 н растворах хлорида натрия, хлорида калия и бромиды натрия при 18 °С соответственно равны 0,603, 0,504 и 0,605. Определить числа переноса в бромиде калия (0,01 н) при этой же температуре. Взаимодействием между ионами пренебречь.

47. 2,1 М раствор хлорида железа (III) подвергли электролизу в аппарате Гитторфа между платиновыми электродами при 25 °С. Реакция на катоде: $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. После электролиза катодное пространство содержало 50 г воды, 1,575 М раствор хлорида железа (III) и 0,5 М раствор хлорида железа (II). Определить, какое количество электричества прошло через цепь, число переноса хлорид-анионов и подвижность катионов железа (III), если подвижность хлорид-ионов равна 76,35 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$.

48. При электролизе водного раствора нитрата серебра с применением платиновых электродов на катоде выделилось 0,5831 г серебра. Убыль содержания серебра в катодном пространстве составила 0,3079 г. Найти числа переноса для нитрат-анионов и катионов серебра.

49. Через узкую трубку диаметром 1 см, в которой над раствором LiCl налит раствор HCl с концентрацией 10,65 ммоль/л, пропускается ток силой 12,80 мА. Граница раздела растворов при этом переместилась за 21,3 мин на 17 см. Найдите число переноса иона гидроксония H_3O^+ .

50. При пропускании тока силой 0,0162 А в течение 33 мин граница соприкосновения 0,9992 н раствора KCl с 0,80 н раствором BaCl_2 переместилась на расстояние, соответствующее объему 0,163 см^3 . Определите число переноса иона K^+ .

9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ «ЭЛЕКТРОД — ЭЛЕКТРОЛИТ». ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

9.1. Основы термодинамики электрохимических систем

Условие равновесия в электрохимической системе при T , $p = \text{const}$ имеет вид

$$dG = \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i = 0, \quad (9.1)$$

в интегральной форме это уравнение запишется как

$$\Delta G = \sum_i \tilde{\mu}_i \Delta n_i = 0. \quad (9.2)$$

Пусть в электрохимической системе протекает некая гипотетическая окислительно-восстановительная реакция:

$$\nu_A A^{z_A} + \nu_B B^{z_B} = \nu_L L^{z_L} + \nu_M M^{z_M}, \quad (9.3)$$

которая, в свою очередь, может быть разделена на составляющие ее процессы окисления и восстановления:

$$\nu_A A^{z_A} - ze = \nu_L L^{z_L}, \quad (9.4)$$

$$\nu_B B^{z_B} + ze = \nu_M M^{z_M}. \quad (9.5)$$

Изменения чисел молей Δn_i участников реакции (9.3) в уравнении (9.2) примут значения стехиометрических коэффициентов ν_i , и его можно преобразовать следующим образом:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i (\nu_i z_i F \varphi) = 0. \quad (9.6)$$

Первое слагаемое уравнения (9.6) представляет собой изменение энергии Гиббса реакции (9.3) — $\Delta G_{9.3}$. Алгебраическая сумма произведений $\sum \nu_i z_i$ дает количество электронов z , участвующих в электрохимическом процессе (реакции (9.4) и (9.5)), и уравнение (9.6) можно записать следующим образом:

$$G_{3,6} = -zF\Delta\varphi. \quad (9.7)$$

Полученное уравнение дает количественную связь преобразования энергии химического взаимодействия по реакции (9.3) в электрическую энергию.

Используя уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}, \quad (9.8)$$

уравнение (9.7) можно преобразовать к известному уравнению Нернста:

$$E = \Delta\varphi = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}. \quad (9.9)$$

Устройство электрохимической системы предусматривает пространственное разделение участников суммарной электрохимической реакции (9.3) на полуреакции (9.4) и (9.5), каждая из которых происходит на отдельном электроде. Тогда общее значение E , характеризующее всю электрохимическую систему в целом, распадается на две составляющих, отвечающих изменению химической энергии на каждом электроде:

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (9.10)$$

или

$$E = \Delta\varphi = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A}}{a_L^{\nu_L}} + \varphi_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^{\nu_B}}{a_M^{\nu_M}}. \quad (9.11)$$

Отсюда следует, что выражение для каждого из электродных потенциалов имеет такой же вид, как и для всей электрохимической системы в целом:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A}}{a_L^{\nu_L}} \quad (9.12)$$

и

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^{\nu_B}}{a_M^{\nu_M}}. \quad (9.13)$$

Так же как невозможно вычислить абсолютное значение химического потенциала какого-либо компонента, невозможно измерить абсолютное значение электрического потенциала отдельного

электрода. Экспериментально можно лишь определить общее значение E , т. е. сумму (разность) электродных потенциалов, но не потенциал каждого электрода в отдельности. В таких случаях обычно выбирают некоторую точку отсчета, принимая ее за условный нуль, относительно которой выстраивают соответствующую шкалу. Такой точкой отсчета по предложению Нернста считают потенциал водородного электрода при единичной концентрации ионов водорода в растворе и стандартном давлении газообразного водорода 1 атм. Применяемая в настоящее время шкала отличается от нернстовской тем, что в ней вместо единичных концентрации и давления используют активность и фугитивность.

9.2. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах

Международный союз по чистой и прикладной химии на съезде в 1953 г. в Стокгольме принял конвенцию, которая регламентировала правила записи схемы гальванических элементов и правило знаков.

Схема записи гальванического элемента следующая: сначала указывается материал одного из электродов, далее состав контактирующего с ним раствора, затем состав раствора, контактирующего со вторым электродом, и, наконец, материал второго электрода. Граница раздела электрода с раствором обозначается вертикальной чертой. Граница раздела разных электролитов представляется двойной вертикальной чертой в случае устранения диффузионного потенциала и пунктирной чертой при наличии диффузионного потенциала. Если раствор или электрод содержат в своем составе более одного вещества, их разделяют запятыми. Например,



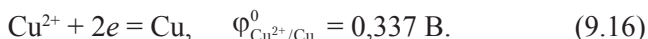
представляет собой элемент, составленный из водородного электрода (платиновая пластина, покрытая мелкодисперсной платиной, омываемая потоком водорода), погруженного в раствор соляной кислоты, и медного электрода, погруженного в раствор хлорида меди.

Для определения знака и значения условного потенциала в водородной шкале используют гальванические ячейки, составленные из

водородного электрода (записывается всегда слева) и испытуемого (записывается справа). Электродвижущую силу (ЭДС) системы приравнивают к условному потенциалу правого электрода и считают положительной, если электрический ток внутри цепи течет слева направо, и отрицательной при противоположном течении тока. Следует отметить, что в физике исторически направление тока определяет движение положительных зарядов. Иными словами, при положительном значении ЭДС внутри ячейки положительные заряды движутся слева направо (от водородного электрода в медному), а вследствие того, что цепь не может быть разомкнутой, во внешней цепи эти положительные заряды должны переноситься справа налево (от меди к платине). Такое движение положительных зарядов во внешней цепи эквивалентно движению отрицательных зарядов (электронов в металлическом проводнике) в противоположном направлении. Тогда реакцию, протекающую в гальваническом элементе, следует записать следующим образом:



Процесс, протекающий на испытуемом медном электроде, запишется так:



Действительно, из опыта известно, что при контакте с водородным электродом на медном электроде происходит реакция восстановления. То есть в данном элементе медный электрод будет являться катодом (процесс восстановления), а водородный — анодом (окисление). Иначе обстоит дело, если в паре с водородным электродом использовать, например, цинковый электрод, погруженный в раствор соли цинка:



Формально при положительном направлении тока процесс должен быть записан следующим образом:



Однако из опыта известно, что в самопроизвольно протекающем процессе цинк вытесняет водород из растворов разбавленных кислот, т. е. процесс идет в противоположном направлении. Поэтому условный потенциал цинкового электрода (в водородной шкале) отрицательный:

$$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В.} \quad (9.19)$$

Таким образом, уравнение Нернста для условного потенциала электрода в общем виде можно представить следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{v_{\text{B}}} \dots}{a_{\text{Red}}^{v_{\text{M}}} \dots}, \quad (9.20)$$

где a_{Ox} и a_{Red} — соответственно активности окисленных и восстановленных форм, v_{B} и v_{M} — стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакции.

Понятно, что чем положительнее значение потенциала электрода, тем энергетически выгоднее протекание на нем процесса восстановления, и наоборот, более отрицательные значения потенциала свидетельствуют о большей выгодности процесса окисления на данном электроде. В элементе, составленном из двух электродов, катодом будет служить тот, потенциал которого более положителен.

9.3. Классификация электродов

9.3.1. Электроды первого рода

Электродами первого рода называются такие электроды, в которых равновесие между электродом и электролитом устанавливается только по одному сорту ионов. К этой группе относятся металлы, погруженные в раствор соли этого металла:

$$\text{Me}^{z+} | \text{Me}^0, \quad (9.21)$$

$$\text{Me}^{z+} + ze = \text{Me}^0. \quad (9.22)$$

Потенциал такого электрода запишется следующим образом:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}^0}}. \quad (9.23)$$

Учитывая, что активность чистого конденсированного вещества в нашем случае (a_{Me}) равна 1, уравнение (9.23) можно переписать в виде

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg a_{\text{Me}^{z+}}. \quad (9.24)$$

К электродам первого рода стоит отнести и металлоидные электроды:



Потенциал такого электрода запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z-}} &= \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^0}}{a_{\text{Me}^{z-}}} = \\ &= \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z-}} = \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z-}}^0 - \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z-}}. \end{aligned} \quad (9.26)$$

Примером такого электрода может служить селеновый электрод



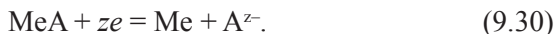
$$\varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = -0,92 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}. \quad (9.28)$$

9.3.2. Электроды второго рода

Электродами второго рода называются такие электроды, в которых равновесие между электродом и электролитом устанавливается более чем по одному сорту ионов. Электрод второго рода представляет собой систему, состоящую из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (соль, оксид, гидроксид), погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение. Общая схема такого электрода может быть представлена следующим образом:



а устанавливающееся на электроде равновесие:



Потенциал такого электрода, в соответствии с уравнением Нернста, запишется таким образом:

$$\varphi_{A^{z-}/MeA,Me} = \varphi_{A^{z-}/MeA,Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MeA}}{a_{A^{z+}} a_{Me^0}}. \quad (9.31)$$

Приравнивая активности индивидуальных конденсированных фаз (металла Me и твердого соединения MeA) к единице, уравнение (9.31) можно упростить:

$$\varphi_{A^{z-}/MeA,Me} = \varphi_{A^{z-}/MeA,Me}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} = \varphi_{A^{z-}/MeA,Me}^0 - \frac{0,059}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (9.32)$$

Окисленной формой здесь является труднорастворимое соединение MeA, а равновесие между фазами электролита и твердого электрода реализуется как по катионам (активность ионов Me^{z+} в растворе хоть и очень мала, но не равна нулю), так и по анионам, см. уравнение (9.30).

Соотношение между стандартными потенциалами для электродов первого и второго рода можно представить уравнением

$$\varphi_{A^{z-}/MeA,Me}^0 = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln L_{MeA}, \quad (9.33)$$

в котором L_{MeA} — это произведение растворимости труднорастворимой соли:

$$L_{MeA} = a_{Me^{z+}} \cdot a_{A^{z-}}. \quad (9.34)$$

Значения потенциалов электродов второго рода легко воспроизводимы и устойчивы, поэтому они часто используются в качестве стандартных электродов сравнения. Рассмотрим хлор-серебряный электрод.

Хлор-серебряный электрод. Электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра, погруженную в раствор хлорида калия:



равновесие на электроде описывается уравнением реакции



а его потенциалу отвечает уравнение

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-} = 0,2224 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (9.37)$$

9.3.3. Окислительно-восстановительные (редокс-) электроды

К этому типу электродов относятся такие, в которых окисленные (Ox) и восстановленные (Red) формы соответствующей полуреакции находятся в одной фазе (растворе), а электроны подводятся (отводятся) через инертный металлический проводник (чаще всего — платину). Схема такого электрода и равновесие на нем записываются соответственно следующим образом:

$$\text{Ox, Red} \mid \text{Pt}, \quad (9.38)$$

$$\text{Ox} + ze = \text{Red}. \quad (9.39)$$

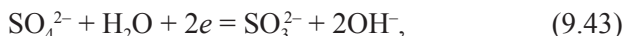
Потенциал окислительно-восстановительного электрода записывают следующим образом:

$$\varphi_{\text{Red, Ox}} = \varphi_{\text{Red, Ox}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (9.40)$$

Различают простые и сложные редокс-электроды. В простых изменяются лишь заряды ионов в окисленной и восстановленной формах, например:



К сложным относятся процессы, в которых помимо зарядов изменяется и химический состав ионов (молекул):



9.3.4. Газовые электроды

Как и в окислительно-восстановительном электроде, в газовом электроде используется инертный металл для подведения (отвода) электронов, а окисленные и восстановленные формы находятся

в газовой фазе и контактирующем растворе. При этом помимо химической инертности металла по отношению к раствору и газу электрод должен обладать каталитической активностью по отношению к протекающей на нем реакции. Поэтому чаще всего в качестве такого металла используют платину. Примерами газовых электродов являются водородный, кислородный, хлорный и др.

Водородный электрод. Схема газового водородного электрода, электродная реакция и уравнение для потенциала записываются следующим образом:



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}. \quad (9.47)$$

Последнее равенство вытекает из того, что потенциал стандартного водородного электрода принят за ноль.

Кислородный электрод. Схема кислородного элемента, электродная реакция и уравнение для потенциала записываются следующим образом:



$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}. \quad (9.50)$$

Для достаточно разбавленных растворов активность воды можно принять за единицу.

Альтернативно реакцию на кислородном электроде можно записать и таким образом:



Тогда выражение для потенциала будет иметь вид

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln (p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4). \quad (9.52)$$

Приравнивая значения потенциала (9.50) и (9.52) и используя выражение для ионного произведения воды, несложно получить соотношение

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2}^0 = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln K_w. \quad (9.53)$$

9.4. Классификация гальванических элементов

Гальванический элемент — это система, составленная из двух электродов. Классификация элементов производится по способу комбинации используемых электродов. Различают три основных типа гальванических элементов: физические, концентрационные и химические.

Физические элементы составлены из двух одинаковых по химической природе электродов, отличающихся по своему физическому состоянию. Источником энергии в данном случае является разность энергий при переходе из менее энергетически выгодного в более энергетически выгодное состояние.

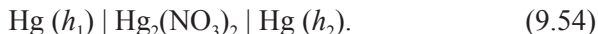
Концентрационные элементы также составлены из одинаковых по химической природе электродов, отличающихся по активности (концентрации) по крайней мере одного из составляющих этих электродов. В этом случае источником энергии является энергия электрохимического переноса данного составляющего из области с большей активностью (концентрацией) в область с меньшей активностью (концентрацией).

Химические цепи составлены из разных по химической природе электродов, в которых энергия химической реакции преобразуется в энергию электрическую. При составлении химических цепей можно использовать различные типы электродов: первого и второго рода, окислительно-восстановительные, газовые в любой комбинации.

9.4.1. Физические цепи

Гравитационные цепи. Движущей силой в гравитационной цепи является различие в запасе потенциальной энергии, например,

двух ртутных электродов разной высоты. Схема конструкции такой ячейки может быть представлена следующим образом:



Разность энергий левого и правого электродов в расчете на один грамм-эквивалент ртути можно рассчитать по формуле

$$\Delta U = M_{\text{Э(Hg)}} g \Delta h, \quad (9.55)$$

где $M_{\text{Э(Hg)}}$ — эквивалентная масса ртути; g — ускорение свободного падения; Δh — разность уровней ртути на электродах. На левом электроде (с большим запасом потенциальной энергии) происходит окисление (растворение) ртути:



а на правом (с меньшим запасом потенциальной энергии) ионы ртути восстанавливаются и выделяется металлическая ртуть:



ЭДС такой цепи, в соответствии с уравнением (9.7), запишется следующим образом:

$$E = - \frac{M_{\text{Э(Hg)}} g \Delta h}{1000 z F}. \quad (9.58)$$

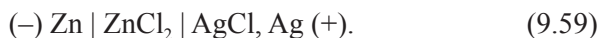
Другим примером физических цепей могут служить так называемые *аллотропические цепи*. Ячейку составляют из двух электродов одинаковой химической природы, но один из них находится в термодинамически равновесной (в используемых условиях) аллотропной модификации, а второй — в метастабильной (неравновесной). ЭДС такой ячейки можно вычислить из значения ΔG фазового перехода.

9.4.2. Химические цепи

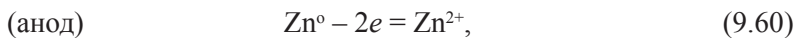
В основе работы химического элемента лежит преобразование энергии химической реакции в электрическую работу. Комбинируя различные электроды (окислительно-восстановительные полуреакции), можно составить множество различных гальванических ячеек.

Условно химические элементы подразделяют на два класса: простые и сложные. К простым относят элементы, в которых отсутствует контакт электролит — электролит, т. е. левый и правый электроды находятся в контакте с одним электролитом. В сложных элементах присутствует контакт электролит — электролит. Это приводит к возникновению диффузионного скачка потенциала на границе электролит — электролит. Причины такого скачка потенциала будут обсуждены при рассмотрении концентрационных элементов. Здесь мы будем полагать, что в рассматриваемых случаях диффузионный потенциал минимизирован и его вкладом в величину ЭДС можно пренебречь. Рассмотрим некоторые примеры простых и сложных химических цепей.

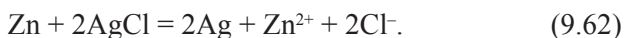
Примеры простых цепей



Электродные реакции:



Суммарная реакция, протекающая в элементе:



ЭДС, получаемая как разность потенциалов катода и анода:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(4m_{\text{ZnCl}_2}^3 \gamma_{\pm}^3). \end{aligned} \quad (9.63)$$

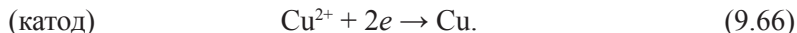
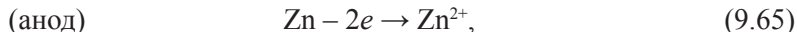
Таким образом, ЭДС такого элемента определяется значениями стандартных потенциалов образующих их электродов и концентрацией электролита.

Пример сложной цепи (элемент Даниэля — Якоби)

Элемент составлен из двух электродов первого рода: цинкового, используемого в качестве анода, и медного — катода.



Процессы, происходящие на электродах:



ЭДС вычисляется как разность потенциалов катода и анода:

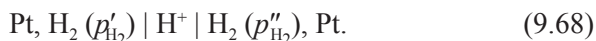
$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \end{aligned} \quad (9.67)$$

9.4.3. Концентрационные цепи

Все концентрационные элементы можно разделить на две группы: концентрационные элементы *без переноса* и концентрационные элементы *с переносом*. В основе принципа действия концентрационных элементов лежит электрохимический перенос с соответствующими преобразованиями на электродах, а в названиях групп отражена возможность или невозможность неэлектрохимического переноса, вызываемого градиентом концентрации (активностей) компонента в разных частях элемента. Понятно, что в элементах, где непосредственный контакт областей с различными концентрациями исключен, перенос, вызванный градиентом концентрации, не возникает, а в тех, где такой контакт реализуется (через полупроницаемую мембрану или каким-то иным путем), неэлектрохимический перенос возможен.

9.4.3.1. Концентрационные элементы без переноса

В качестве примера концентрационного элемента без переноса можно представить цепь, составленную из двух газовых электродов с различным давлением газового компонента:



Процессы, проходящие на электродах, можно записать следующим образом:

$$(\text{анод}) \quad \text{H}_2 (p'_{\text{H}_2}) = 2\text{H}^+ + 2e, \quad (9.69)$$

$$(\text{катод}) \quad 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 (p'_{\text{H}_2}). \quad (9.70)$$

Суммарный процесс:

$$\text{H}_2 (p'_{\text{H}_2}) \Rightarrow \text{H}_2 (p''_{\text{H}_2}) \quad (9.71)$$

заключается в электрохимическом переносе водорода с анода на катод. То есть чтобы процесс происходил самопроизвольно, давление водорода на аноде должно быть больше, чем на катоде. ЭДС такого элемента вычисляется как разность потенциалов катода и анода:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'_{\text{H}_2}}{p''_{\text{H}_2}}. \quad (9.72)$$

ЭДС элемента положительна, так как $p'_{\text{H}_2} > p''_{\text{H}_2}$.

9.4.3.2. Концентрационные элементы с переносом

В концентрационных элементах с переносом помимо электрохимического переноса компонента из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией может происходить **неэлектрохимический перенос**, вызванный наличием градиента концентрации. Например:

$$(-) \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (a'_{\text{Zn}^{2+}}) \parallel \text{ZnSO}_4 (a''_{\text{Zn}^{2+}}) \mid \text{Zn} (+). \quad (9.73)$$

Процессы, происходящие на электродах, можно записать следующим образом:

$$(\text{анод}) \quad \text{Zn} = \text{Zn}^{2+}(a'_{\text{Zn}^{2+}}) + 2e, \quad (9.74)$$

$$(\text{катод}) \quad \text{Zn}^{2+}(a''_{\text{Zn}^{2+}}) + 2e = \text{Zn}. \quad (9.75)$$

Суммарный процесс:

$$\text{Zn}^{2+}(a''_{\text{Zn}^{2+}}) \Rightarrow \text{Zn}^{2+}(a'_{\text{Zn}^{2+}}). \quad (9.76)$$

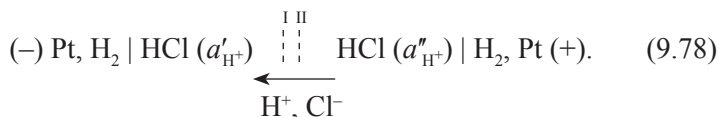
Если не принимать во внимание другие факторы, ЭДС такого элемента рассчитывалась бы по следующей формуле:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a''_{\text{Zn}^{2+}}}{a'_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (9.77)$$

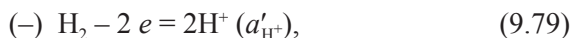
Помимо электрохимического переноса за счет электродных процессов в таком элементе может происходить диффузия катионов цинка и сульфат-анионов из катодного в анодное пространство под действием градиента концентрации, так как эти растворы должны находиться в соприкосновении для поддержания электрического контакта. В этом случае на границе раздела растворов возникает диффузионный потенциал, который вносит вклад в общее значение ЭДС ячейки.

9.4.3.3. Причины возникновения диффузионного потенциала и его расчет

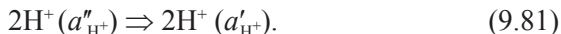
Рассмотрим пример концентрационного элемента с переносом, составленного из двух водородных электродов:



Чтобы элемент работал самопроизвольно, a''_{H^+} должно быть больше, чем a'_{H^+} . Это очевидно из направления процессов, протекающих на электродах:



Суммарный процесс:



Наряду с этим через пористую мембрану, разделяющую растворы с разной активностью соляной кислоты, будет происходить диффузия ионов H^+ и Cl^- . Вследствие большей подвижности протонов водорода граница I будет заряжаться положительно, а граница II — отрицательно. Возникающий градиент электрического потенциала (называемого *диффузионным потенциалом*) будет замедлять скорость движения катионов и увеличивать скорость анионов. В результате при некотором значении скачка электрического

потенциала скорости движения катионов и анионов выравниваются и будут оставаться практически неизменными в течение какого-то времени. Такое состояние системы называют стационарным состоянием. Можно оценить значение возникшего стационарного диффузионного потенциала.

Перемещение ионов через мембрану вызвано двумя движущими силами: градиентом химического и электрического потенциалов. Плотности потоков каждого сорта частиц (катионов и анионов) можно представить в виде суммы плотностей потоков диффузии и миграции:

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \cdot \text{grad } \mu - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \cdot \text{grad } \phi. \quad (9.82)$$

Перепишем уравнение плотности потока для катионов и анионов, сделав одновременно замену с использованием уравнения Нернста — Эйнштейна (8.26):

$$J_+ = -\frac{u_+ c_+}{z_+ F} \cdot \text{grad } \mu_+ - u_+ c_+ \cdot \text{grad } \phi, \quad (9.83)$$

$$J_- = -\frac{u_- c_-}{z_- F} \cdot \text{grad } \mu_- + u_- c_- \cdot \text{grad } \phi. \quad (9.84)$$

Условие стационарности подразумевает равенство потоков катионов и анионов. Приравняем правые части уравнений (9.83) и (9.84):

$$-\frac{u_+ c_+}{z_+ F} \cdot \frac{d\mu_+}{dx} - u_+ c_+ \cdot \frac{d\phi}{dx} = -\frac{u_- c_-}{z_- F} \cdot \frac{d\mu_-}{dx} + u_- c_- \cdot \frac{d\phi}{dx},$$

и решим полученное уравнение для случая 1–1-зарядного электролита ($z_+ = z_- = 1$ и $c_+ = c_-$) относительно $\frac{d\phi}{dx}$:

$$\Delta\phi_D = \frac{RT}{F} \cdot (t_- - t_+) \cdot \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} = \frac{RT}{F} \cdot (2t_- - 1) \cdot \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}. \quad (9.85)$$

Общее значение ЭДС цепи будет складываться из разности потенциалов электродов и скачка потенциала на границе раздела двух растворов:

$$E = \phi_k - \phi_a + \phi_D. \quad (9.86)$$

ЭДС концентрационного элемента (9.78) без учета диффузионного потенциала, вычисляемая как разность потенциалов катода и анода, запишется таким образом:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}, \quad (9.87)$$

а с учетом диффузионного потенциала несложно получить выражение ЭДС цепи с переносом:

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}. \quad (9.88)$$

9.5. Термодинамика гальванического элемента

Основным уравнением, связывающим ЭДС с энергией Гиббса потенциалопределяющего процесса, является соотношение

$$\Delta G = -z_i F E. \quad (9.89)$$

В случае химического элемента изменение энергии Гиббса и все полученные из нее функции относятся к химической реакции, протекающей в элементе. В случае концентрационного элемента изменение энергии Гиббса является разностью парциальных мольных величин электрохимически переносимого вещества систем с различной активностью.

Используя взаимосвязь энергии Гиббса с энтропией:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (9.90)$$

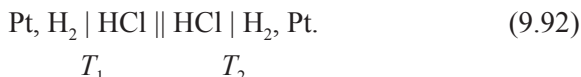
путем дифференцирования уравнения (9.89) по температуре несложно получить:

$$\Delta S = z_i F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (9.91)$$

Производную $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ называют изотермическим температурным коэффициентом (чаще просто температурным коэффициентом) ЭДС гальванического элемента. Определение «изотермический» относится к процессу, протекающему в элементе в целом. Особенностью гальванического элемента является то, что процессы окисления (на аноде) и восстановления (на катоде) разнесены в пространстве, а потому температуры анода и катода не обязательно должны быть одинаковы. В рассматриваемом случае считается, что анод и катод

находятся при одинаковой температуре, т. е. изменение температуры элемента происходит путем нагревания его в целом.

Значение потенциала стандартного водородного электрода, как, впрочем, и других, зависит от температуры. В этом можно убедиться, если измерить ЭДС элемента, составленного из двух совершенно одинаковых электродов, находящихся при разных температурах, например:



ЭДС такого элемента называется термическим температурным коэффициентом. Термический температурный коэффициент считается положительным, если в термогальванической цепи (9.92) «горячий» электрод является положительным полюсом (катодом). Для водородного электрода термический температурный коэффициент равен 0,871 мВ/град. Зная значение изотермического температурного коэффициента любого электрода, можно вычислить значение его термического температурного коэффициента:

$$\left(\frac{\partial \varphi^0}{\partial T} \right)_{\text{термич}} = \left(\frac{\partial \varphi^0}{\partial T} \right)_{\text{изотермич}} + 0,871. \quad (9.93)$$

Если первая производная по температуре позволяет вычислить изменение энтропии процесса, лежащего в основе работы элемента, то вторая производная — изменение теплоемкости. В соответствии со вторым началом термодинамики тепловой эффект процесса можно представить следующим образом:

$$\delta Q = T d\Delta S. \quad (9.94)$$

Основываясь на определении теплоемкости, можно выразить изменение теплоемкости в ходе реакции следующим уравнением:

$$\Delta c_p = \frac{\delta Q_{p(\text{реакции})}}{dT}. \quad (9.95)$$

Из уравнений (9.91), (9.94) и (9.95) окончательно получим

$$\Delta c_p = z_i F T \left(\frac{d^2 E}{dT^2} \right)_p. \quad (9.96)$$

Изменение энтальпии для потенциалобразующего процесса можно получить из соотношения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (9.97)$$

и, следовательно:

$$\Delta H = z_i F \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right). \quad (9.98)$$

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Электрохимическое равновесие “электрод — электролит”. Гальванические элементы»

1. Условие термодинамического равновесия в гетерогенной электрохимической системе. Причины возникновения скачка потенциала на границе металл/электролит.

2. Строение границы металл/электролит. Модельные представления Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна. Влияние специфической адсорбции на строение двойного электрического слоя.

3. Понятие равновесного и стандартного электродов (электродных потенциалов). Уравнение Нернста. Гальванический элемент, условная запись. ЭДС и направление реакции в элементе. Условный электродный потенциал. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах. Правило знаков.

4. Внутренний, внешний, поверхностный, гальвани- и вольт-потенциалы. ЭДС гальванического элемента. Представление ЭДС и условного электродного потенциала через гальвани- и вольт-потенциалы.

5. Механизм возникновения ЭДС электрохимических цепей, представления Вольта, Нернста, Фрумкина. Понятие потенциала нулевого заряда.

6. Термодинамика гальванического элемента. Применение уравнения Гиббса — Гельмгольца. Зависимость ЭДС (условного потенциала) от температуры и давления. Связь ЭДС с константой равновесия.

7. Классификация электродов. Электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные, амальгамные. Примеры.

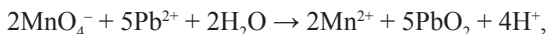
8. Классификация гальванических элементов. Физические, химические и концентрационные элементы. Примеры.

9. Концентрационные цепи с переносом и без переноса. Примеры.

10. Диффузионный потенциал, его природа и оценка.
11. Мембранное равновесие, мембранный потенциал.
12. Ионселективные электроды. Стеклоанный электрод.
13. Аккумуляторы и топливные элементы. Примеры.
14. Определение коэффициентов активности с использованием измерения ЭДС гальванических цепей.
15. Определение чисел переноса с использованием измерения ЭДС гальванических цепей.
16. Использование электродных потенциалов для определения: а) произведения растворимости; б) типа электродного процесса.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Пользуясь таблицами стандартных электродных потенциалов, определите стандартные изменения свободной энергии и энтропии реакции при 298 К:



если для элемента, в котором протекает эта реакция, $dE/dT = 2 \cdot 10^{-4}$ В/град. Составьте гальванический элемент, в котором протекает данная реакция.

2. Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента выражается уравнением $E = a + b \times T$. Выведите уравнение для расчета ΔS^0 , ΔG^0 и ΔH^0 при температуре T .

3. Температурный коэффициент ЭДС обратимого гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен $-0,0004$ В/град. Определите, выделяется или поглощается теплота при работе этого элемента и чему равна эта теплота при 300 К.

4. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от величин стандартных электродных потенциалов? Укажите тип этих элементов, приведите примеры.

5. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от активности потенциалобразующих ионов? Если да, то приведите примеры.

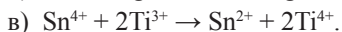
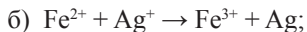
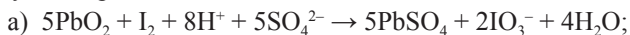
6. Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода первого рода (второго рода) в растворах малой и умеренной концентрации?

7. В гальваническом элементе протекает реакция в сторону образования газообразных продуктов из конденсированных исходных веществ. Влияет ли и как увеличение внешнего давления на величину ЭДС?

8. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента с одно-электронным переходом равен 0. Чему равен тепловой эффект реакции (ΔH), протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1,1 В?

9. От чего зависит величина стандартной ЭДС химического гальванического элемента (природа реакции, концентрация раствора, температура, число переносимых электронов)?

10. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают следующие реакции:



Используя значения стандартных электродных потенциалов, рассчитайте константы равновесия этих реакций при 298 К.

11. Расположите представленные ниже электроды по возрастанию их электродных потенциалов. Рассчитайте, насколько отличаются потенциалы трех водородных электродов:



12. Изобразите гальванические элементы без жидкостных соединений, которые можно использовать для определения коэффициентов активности водных растворов: а) HCl ; б) CuCl_2 ; в) NiSO_4 . Напишите уравнения, связывающие ЭДС и средний ионный коэффициент активности.

13. Постройте график зависимости $E = f(T)$ в случае, если реакция в гальваническом элементе характеризуется следующими термодинамическими параметрами:



Какие из перечисленных вариантов можно рассматривать только чисто гипотетически?

14. Может ли гальванический элемент работать за счет эндотермической химической реакции? Приведите примеры.

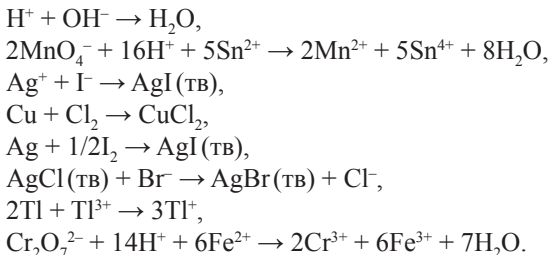
15. Гальванический элемент совершает электрическую работу без изменения внутренней энергии. В каком соотношении (что больше) находятся при этом значения величин электрической работы и теплоты, которой элемент обменивается с окружающей средой? Какой знак в этом случае имеет температурный коэффициент ЭДС?

16. Обратимо работающий гальванический элемент выделяет теплоту в окружающую среду. Зависит ли и как ЭДС этого элемента от температуры?

17. Пренебрегая диффузионным потенциалом, сделайте вывод о том, у какого из двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:



18. Предложите гальванические элементы для проведения следующих реакций:



19. Меняется ли и как внутренняя энергия гальванического элемента, если его ЭДС не зависит от температуры? Подтвердите ответ соответствующими термодинамическими соотношениями.

20. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость AgCl и Hg_2Cl_2 в воде при 298 К на основе данных о стандартных электродных потенциалах.

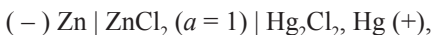
21. ЭДС элемента, который состоит из водородного и нормального каломельного электродов, погруженных в исследуемый раствор, равна 0,664 В при 25 °С. Запишите схему этого элемента и рассчитайте pH раствора.

22. Вычислите диффузионный потенциал на границе растворов: LiCl ($a = 0,1$) \mid LiCl ($a = 0,01$) при 18 °С, если подвижности ионов Li^+ и Cl^- при этой температуре равны $32,6 \cdot 10^{-4}$ и $65,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{г-экв}$ соответственно.

23. Средний ионный коэффициент активности 0,05 моль/кг водного раствора соляной кислоты при 25 °С равен 0,833 В. Рассчитать ЭДС элемента:



24. Вычислите ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 при 25 °С для реакции, происходящей в цепи



если зависимость ее ЭДС от температуры выражается уравнением: $E^0 = 1 - 0,000094(t - 15 \text{ } ^\circ\text{C})$.

25. Рассчитайте стандартную ЭДС водородно-кислородного топливного элемента из стандартного изобарного потенциала образования H_2O (ж).

26. Для реакции $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Hg} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$ константа равновесия равна 0,018 при 25 °С и 0,054 при 35 °С. Рассчитайте E^0 при 45 °С для элемента, в котором протекает эта реакция.

27. Вычислите ЭДС элементов в стандартных условиях, напишите уравнения реакций, протекающих при работе элементов:

- а) $\text{Cu}, \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$;
- б) $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{AgCl}(\text{тв}) \mid \text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$;
- в) $\text{Pt}, \text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв}), \text{Hg}, \text{Pt}$;
- г) $(\text{Pt}) \text{H}_2 \mid \text{NaOH} \mid \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{тв}), \text{Cu}, \text{Pt}$;
- д) $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \mid \text{Pt}$;
- е) $(\text{Pt}) \text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв}), \text{Hg}, \text{Pt}$.

28. Изобразите схемы гальванических элементов, в которых осуществляются реакции (а)–(з), вычислите ЭДС этих элементов в стандартных условиях:

- а) $\text{Cd} + \text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{CdSO}_4 + \text{Cu}$;
- б) $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$;
- в) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$;
- г) $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$;
- д) $\text{Li} + \frac{1}{2} \text{F}_2 \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{F}^-$;
- е) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$;
- ж) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \leftrightarrow \text{AgI}(\text{тв})$;
- з) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

29. Цинковый электрод погружен в 0,1 н раствор сульфата цинка при 20 °С. Вычислите, насколько изменится электродный потенциал цинка, если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 раз. Учесть, что средний коэффициент активности электролита при этом увеличится от 0,4 до 0,64.

30. Рассчитайте стандартную ЭДС при 25 °С для элемента $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$. Напишите реакцию, протекающую при работе элемента, и вычислите ее константу равновесия.

31. Вычислите ЭДС элемента

$\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (a = 0,35) \parallel \text{Pb}^{2+} (a = 0,001) \mid \text{Pb}$ при 25 °С.

Определите полярность элемента и напишите реакцию в направлении ее самопроизвольного протекания.

32. Вычислите при 18 °С ЭДС цепи

$\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 (0,0005 \text{ н}) \parallel \text{AgNO}_3 (0,05 \text{ н}) \mid \text{Ag}$,

если при этой температуре эквивалентная электропроводность 0,05 н раствора нитрата серебра равна 99,5 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$, а 0,0005 н раствора — 113,9 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$. Диффузионным потенциалом пренебречь.

33. Вычислите растворимость бромида серебра, если ЭДС гальванического элемента, изображенного схемой

$\text{Ag} \mid \text{AgBr}_{\text{нас}} \parallel \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ н}) \mid \text{Ag}$,

при 18 °С равна 0,292 В. Кажущаяся степень диссоциации нитрата серебра — 81 %.

34. Пользуясь табличными значениями стандартных электродных потенциалов, рассчитайте константу равновесия для реакции



35. Используя значения стандартных электродных потенциалов серебряного $\varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799$ В и хлорсеребряного электродов $\varphi^0(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0,222$ В, рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра при 25 °С.

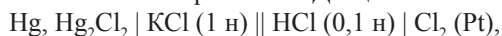
36. Стандартные электродные потенциалы $\varphi^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ и $\varphi^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-})$ при 25 °С равны $-0,126$ В и $-0,355$ В соответственно. Составить схему гальванической цепи, написать реакции на электродах, общую реакцию, протекающую в цепи, и найти произведение растворимости соли PbSO_4 .

37. При 25 °С ЭДС элемента



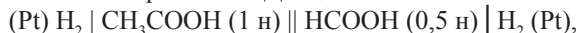
равна 0,5594 В. Определите средний ионный коэффициент активности сульфата меди, если $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337$ В и $\varphi^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}) = -0,355$ В.

38. Вычислите при 25 °С ЭДС цепи



если $P(\text{Cl}_2) = 1$ атм, а стандартные потенциалы хлорного и каломельного электродов равны $\varphi^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358$ В и $\varphi^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-) = 0,2828$ В. Средний ионный коэффициент активности 0,1 н раствора соляной кислоты — 0,796.

39. Какова при 25 °С ЭДС цепи



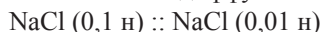
если константы диссоциации для муравьиной и уксусной кислот равны $1,77 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

40. ЭДС элемента $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (a = x) \parallel \text{Cu}^{2+} (a = 1) \mid \text{Cu}$ при 25 °С равна 0,0885 В. Определите активность ионов меди (x) в растворе.

41. ЭДС цепи $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} (0,1 \text{ М}) \parallel \text{HCl} \mid \text{Q}, \text{QH}_2 \mid \text{Pt}$

при 25 °С равна 0,119 В (где $\text{Q}, \text{QH}_2 \mid \text{Pt}$ — хингидронный электрод, на котором устанавливается равновесие, представленное полуреакцией $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{QH}_2$). Каково значение pH раствора соляной кислоты, если стандартный потенциал нормального хингидронного электрода равен 0,699 В, а потенциал каломельного электрода в 0,1 нормальном растворе KCl равен 0,337 В?

42. Вычислите диффузионный потенциал на границе растворов



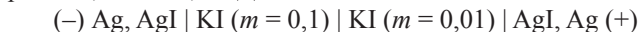
при 18 °С, если подвижности ионов Na^+ и Cl^- при этой температуре равны $42,6 \cdot 10^{-4}$ и $65,6 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв соответственно.

43. Вычислить диффузионный потенциал на границе раздела растворов нитрата серебра AgNO_3 (0,1 н) :: AgNO_3 (0,01 н) при 25 °С, если подвижности ионов Ag^+ и NO_3^- при этой температуре равны $61,9 \cdot 10^{-4}$ и $71,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$ соответственно.

44. Вычислить числа переноса ионов в растворах KI с моляльными концентрациями 0,01 и 0,1 при 25 °С, если ЭДС цепи



равна 0,05524 В, а ЭДС цепи



равна 0,05414 В.

45. Гальванический элемент, работающий на основе реакции $\text{Pb} + 2\text{AgI} \leftrightarrow \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}$, при 25 °С имеет следующие характеристики: $E^0 = 0,21069 \text{ В}$, $\partial E/\partial T = -1,38 \cdot 10^{-4} \text{ В/град}$. Вычислите изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии для потенциалобразующей реакции.

46. Вычислите тепловой эффект реакции



если ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,5356 В и $\partial E/\partial T = 0,000145 \text{ В/град}$.

47. Запишите схему элемента, который будет работать за счет реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Вычислите количество теплоты, которой он обменивается с окружающей средой в случае обратимой работы и для короткозамкнутого элемента.

48. Вычислите ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 при 20 °С для реакции

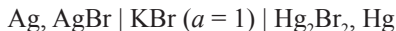


протекающей в нормальном элементе Вестона



если зависимость его ЭДС от температуры выражается уравнением $E^0 = 1,0183 - 0,0000406(t - 20 \text{ °С})$.

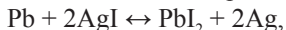
49. Найдите значение стандартной ЭДС электрохимической цепи



при 25 °С с использованием термодинамических данных, приведенных в таблице:

Вещество	Hg_2Br_2	AgBr	Hg	Ag
D	-207,07	-100,42	0	0
S^0	217,70	107,11	75,9	42,55

50. ЭДС элемента при 25 °С, работающего на основе реакции



равна 0,2107 В, а температурный коэффициент ЭДС элемента равен $-1,38 \cdot 10^{-4}$ В/град. Нарисуйте схему цепи и определите изменение ΔG^0 , ΔS^0 и ΔH^0 реакции.

51. Определить активность хлорид-ионов в растворе KCl, с использованием которого приготовлены следующие ячейки:



Установлено, что при 298 К ЭДС ячейки 1 в два раза больше, чем ЭДС ячейки 2.

10. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

10.1. Основные понятия и определения

Скоростью реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице реакционного пространства R :

$$\omega_i = \pm \frac{1}{R} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (10.1)$$

Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем ($R \equiv V$) и изменение количества вещества рассматривают в единице объема. Если реакция гетерогенная и протекает на границе фаз, то реакционным пространством является поверхность ($R \equiv S$) и изменение количества вещества относят к единице поверхности. Далее будем рассматривать гомогенные реакции.

Различают среднюю ($\bar{\omega}$) и истинную (ω) скорости по компоненту, которые определяются соответственно выражениями

$$\bar{\omega}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau} \quad \text{и} \quad \omega_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (10.2)$$

где c — концентрация реагирующего вещества, τ — время. Так как скорость принято считать величиной положительной, то в случае расчета ее по убыли концентрации одного из исходных веществ ставится знак минус, а если расчет ведут по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции — плюс.

Изменения концентраций участников реакции пропорциональны друг другу, поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции:

$$\begin{aligned} \nu_A A + \nu_B B &\rightarrow \nu_C C + \nu_D D \\ -\frac{1}{\nu_A} dc_A &= -\frac{1}{\nu_B} dc_B = +\frac{1}{\nu_C} dc_C = +\frac{1}{\nu_D} dc_D. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Аналогично связаны между собой и скорости реакции по разным компонентам. Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, среды, в которой протекает реакция, от присутствия катализатора и его концентрации.

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом кинетики: *скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях*:

$$\omega = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} . \quad (10.4)$$

Коэффициент пропорциональности k называется **константой скорости реакции** и численно равен скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Сумма показателей степени $n = n_A + n_B + \dots$ называется **порядком реакции**, а величины n_A, n_B, \dots — порядком реакции по компонентам А, В и другим соответственно. Порядок реакции по компонентам может быть как целым, так и дробным, как положительным, так и отрицательным, что объясняется сложным механизмом протекания реакции.

Если реакция является *элементарной*, т. е. протекает в одну стадию, механизм которой передается уравнением реакции, то значения порядков реакции n_A и n_B совпадают со стехиометрическими коэффициентами. При этом стехиометрическое уравнение должно быть записано так, чтобы коэффициенты перед формулами реагентов были бы минимальными целыми числами. Порядок в этом случае приобретает смысл *молекулярности реакции*.

Молекулярность — это число частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для простых реакций, идущих в одну стадию, молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность приписывается каждой из них.

10.2. Формальная кинетика простых односторонних реакций

Реакции нулевого порядка, $n = 0$. Для элементарной реакции нулевого порядка выражение для скорости реакции имеет вид

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^0 = k . \quad (10.5)$$

Разделив переменные в уравнении (10.5) и интегрируя новое выражение, получим

$$c_0 - c = k \cdot \tau, \quad (10.6)$$

где c_0 — начальная концентрация исходного вещества А, отвечающая моменту времени, равному нулю; c — концентрация этого же вещества к моменту времени τ . Согласно (10.6), концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости совпадает с размерностью скорости.

Подставляя в (10.6) $c = \frac{c_0}{2}$, найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества, τ (*время полупревращения*):

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k}. \quad (10.7)$$

Реакции первого порядка, $n = 1$. Для элементарной реакции (или стадии) *первого порядка (мономолекулярная реакция)*



выражение для скорости реакции имеет вид

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A. \quad (10.8)$$

Разделив переменные в уравнении (10.8) и интегрируя полученное выражение, получим

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau. \quad (10.9)$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени (время)⁻¹, например, с⁻¹, мин⁻¹, ч⁻¹, и не зависит от единиц измерения концентрации.

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (10.10)$$

При изучении кинетики реакции первого порядка вместо концентраций можно использовать любые другие величины, значения которых пропорциональны концентрациям, так как в уравнение (10.9)

входит отношение концентраций. Например, концентрации можно заменить через количество исходного вещества в системе

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot \tau, \quad (10.11)$$

где $a = c_0 \cdot V$ — начальное количество вещества; $a - x = c \cdot V$ — количество вещества, которое осталось во всем объеме V системы к моменту времени τ ; x — количество прореагировавшего вещества.

Преобразуя (10.11), можно получить зависимость количества прореагировавшего вещества к моменту времени τ :

$$x = a - a \cdot e^{-k \cdot \tau} = a(1 - e^{-k \cdot \tau}). \quad (10.12)$$

Реакции второго порядка, $n = 2$ (бимолекулярные реакции).

Для элементарных реакций второго порядка, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы:



или частицы, различные по химической природе:



выражения для скорости имеют вид

$$\omega = k \cdot c_A^2 \quad (10.13)$$

и

$$\omega = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (10.14)$$

соответственно.

Разделив переменные в уравнении (10.13) и проинтегрировав полученное выражение, получим

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau. \quad (10.15)$$

Такой же результат можно получить для уравнения (10.14) при условии равенства концентрации веществ А и В ($c_A = c_B$). Размерность константы скорости реакции второго порядка (время⁻¹ · конц⁻¹), например, если время выражено в секундах, а концентрация — в моль/л, будет л/моль · с.

Время полупревращения реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \quad (10.16)$$

Для бимолекулярной реакции двух разных частиц с разными концентрациями выражение для скорости можно представить в виде

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = k \cdot c_A \cdot c_B. \quad (10.17)$$

Полагая, что $c_A = a - x$ и $c_B = b - x$, уравнение (10.17) примет вид

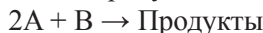
$$-\frac{d(a-x)}{d\tau} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x), \quad (10.18)$$

где a и b — начальные концентрации веществ А и В; x — уменьшение концентрации веществ А и В к моменту времени τ .

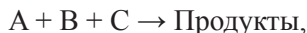
Решение уравнения (10.18) имеет вид:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)} = k \cdot \tau. \quad (10.19)$$

Реакции третьего порядка, $n = 3$. Для элементарных реакций *третьего порядка* (тримолекулярные реакции):



или



выражения для скорости имеют следующий вид:

$$\omega = k \cdot c_A^3, \quad (10.20)$$

$$\omega = k \cdot c_A^2 \cdot c_B, \quad (10.21)$$

$$\omega = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C \quad (10.22)$$

соответственно.

Разделяя переменные в уравнении (10.20) и интегрируя новое выражение, получим

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau. \quad (10.23)$$

Время полупревращения для реакции третьего порядка обратно пропорционально квадрату начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}. \quad (10.24)$$

Константа скорости третьего порядка имеет размерность (время⁻¹ · конц⁻²), например, л²/моль² · с.

10.3. Сложные реакции

Двусторонние (обратимые) реакции. *Обратимыми* называют реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленной реакция превращения продуктов в исходные вещества. Такие реакции идут до достижения равновесия.

Скорость обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ равна разности скоростей прямой и обратной элементарных мономолекулярных реакций:

$$\omega = \omega_1 - \omega_{-1} = k_1 \cdot c_A - k_{-1} \cdot c_B, \quad (10.25)$$

где ω_1 и ω_{-1} — скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Полагая, что $c_A = a - x$ и $c_B = b + x$, уравнение (10.25) примет вид

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a-x) - k_{-1} \cdot (b+x), \quad (10.26)$$

где a и b — начальные концентрации веществ А и В; x — изменение концентрации веществ А и В к моменту времени τ .

При достижении состояния равновесия скорости прямой и обратной реакций сравниваются и несложно показать, что отношение констант скоростей прямой и обратной реакций представляет собой константу равновесия:

$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b-x_\infty}{a-x_\infty} = \frac{c_B^{\text{равнов}}}{c_A^{\text{равнов}}}. \quad (10.27)$$

Преобразуя уравнение (10.26), получим

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_{-1}) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} - x \right) = (k_1 + k_{-1}) \cdot (L - x), \quad (10.28)$$

где

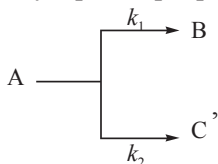
$$L = \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}}. \quad (10.29)$$

Разделив переменные в уравнении (10.28) и проинтегрировав новое выражение, получим

$$\ln \frac{L}{L-x} = (k_1 + k_{-1}) \cdot \tau. \quad (10.30)$$

Параллельные односторонние реакции. *Параллельными* называют такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух и более направлениях.

Рассмотрим гомогенную реакцию, когда вещество А одновременно претерпевает мономолекулярное превращение в вещества В и С:



где k_1 и k_2 — константы скорости первой и второй реакции соответственно.

Запишем выражения для скоростей обеих реакций:

$$\omega_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x), \quad (10.31)$$

$$\omega_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot (a - x), \quad (10.32)$$

где x_1 и x_2 — концентрация веществ В и С соответственно к моменту времени τ ; a — исходная концентрация вещества А; $x = x_1 + x_2$ — убыль вещества А к моменту времени τ .

Общая скорость расходования вещества А равна сумме скоростей реакций по обоим направлениям:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x) + k_2 \cdot (a - x). \quad (10.33)$$

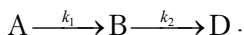
Решая уравнение (10.33), получаем

$$\ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2) \cdot \tau. \quad (10.34)$$

Для определения констант скоростей k_1 и k_2 поделим уравнение (10.31) на (10.32). Последующее интегрирование полученного уравнения приводит к выводу, что соотношение количеств образующихся продуктов в любой момент времени равно отношению констант скоростей соответствующих реакций:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (10.35)$$

Односторонние последовательные реакции. Многие сложные реакции состоят из нескольких последовательных элементарных стадий. При этом промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходятся в последующей:



В общем случае число стадий может быть больше двух. Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений, которая может быть решена методами численного интегрирования. В аналитическом виде получаются решения только для совокупности последовательных односторонних реакций первого порядка.

Уравнение для расчета концентрации конечного продукта D от времени имеет вид

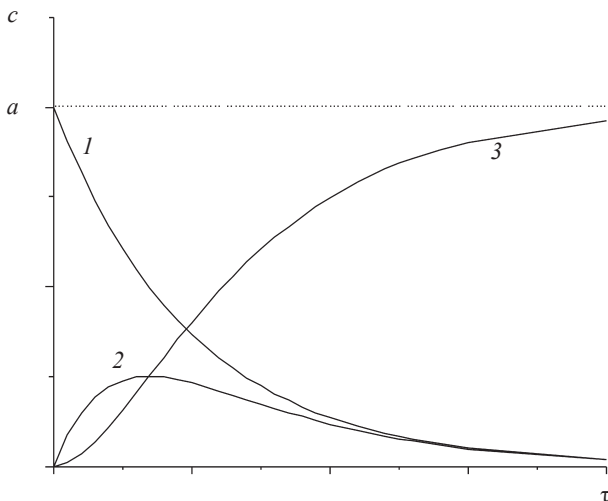
$$y = a \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right), \quad (10.36)$$

а выражение для концентрации промежуточного продукта B ($x - y$) можно записать следующим образом:

$$x - y = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}). \quad (10.37)$$

На рисунке показано изменение количества вещества A (кривая 1), B (кривая 2) и D (кривая 3) по мере протекания реакции.

Прохождение кривой 2 через максимум означает, что промежуточное вещество B сначала накапливается, а потом исчезает. Координаты этого максимума (τ_{\max} , $c_{B\max}$) определяются из условия экстремума $\frac{dc_B}{d\tau} = 0$:



Кинетические кривые двух последовательных реакций первого порядка

$$\tau_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (10.38)$$

Подставляя (10.38) в (10.37), находим концентрацию в максимуме кривой:

$$c_B = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{\frac{-k_1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{\frac{-k_2}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} \right). \quad (10.39)$$

После небольших преобразований получаем

$$c_B = a \cdot \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \left(e^{\frac{\ln \gamma}{\gamma - 1}} - e^{\frac{\gamma \ln \gamma}{\gamma - 1}} \right) \quad (10.40)$$

и

$$\tau_{\max} = \frac{1}{k_1(\gamma - 1)} \cdot \ln \gamma, \quad (10.41)$$

где $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$.

Из уравнений (10.40) и (10.41) следует, что максимум на кинетической кривой для промежуточного вещества В зависит только от отношения $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ и не зависит от абсолютного значения констант

скоростей стадий. С ростом отношения k_2/k_1 максимум на кинетической кривой для промежуточного вещества становится ниже и смещается от начала координат.

Кинетическая кривая для конечного продукта (вещество D) испытывает перегиб, местоположение которого находят из условия $\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = 0$:

$$\tau_{\text{пер}} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (10.42)$$

Сравнение (10.38) и (10.42) показывает, что перегиб для конечного продукта D находится там же, где и максимум для промежуточного продукта B.

10.4. Влияние температуры на скорость химических реакций

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Из величин, входящих в выражение для скорости химической реакции, от температуры зависит только константа скорости. Порядок реакции при не слишком большом изменении температуры обычно не меняется.

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при увеличении температуры на каждые 10 °С скорость гомогенной реакции увеличивается в 2÷4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры по степенному закону:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (10.43)$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$).

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Более точно зависимость константы скорости от температуры передает уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (10.44)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — *энергия активации*, характеризующая необходимый избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной. Энергия активации для большинства реакций в растворе составляет 50–100 кДж/моль.

Для практических расчетов часто используют интегральное уравнение, которое может быть получено логарифмированием уравнения (10.44) с последующим преобразованием его для двух конкретных температур:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (10.45)$$

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Кинетика химических реакций»

1. Предмет химической кинетики. Скорость химической реакции. Скорость химической реакции по компоненту. Основной постулат химической кинетики. Порядок реакции: частный, общий. Молекулярность реакции. Различие в понятиях порядка и молекулярности реакции. Физический смысл константы скорости реакции.

2. Кинетические уравнения для односторонних реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Время полупревращения для каждого типа реакции, размерность константы скорости, графическое представление изменения концентрации участников реакции (исходных веществ и продуктов) от времени. Возможность использования давления для газовых реакций в кинетических расчетах.

3. Порядок реакции и методы его определения. Метод избыточной концентрации Оствальда. Интегральные и дифференциальные методы определения частных порядков реакции. Метод определения порядка по периоду полупревращения.

4. Кинетическое описание обратимых реакций. Связь констант скоростей прямой и обратной реакции с константой равновесия. Графическое представление изменения концентрации участников реакции от времени.

5. Кинетическое описание параллельных реакций. Принцип независимости реакций. Отличительные особенности сопряженных реакций. Графическое представление изменения концентрации участников реакции от времени.

6. Кинетическое описание последовательных реакций. Принцип стационарности. Графическое представление изменения концентраций всех ее участников от времени. Понятие о лимитирующей стадии реакции. Метод стационарных концентраций.

7. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Представления Аррениуса. Уравнение Аррениуса.

8. Теория активных соударений для односторонней бимолекулярной реакции. Природа энергетического барьера и активных молекул. Стерический фактор. Реакции нормальные, медленные и быстрые. Достоинства и недостатки теории.

9. Мономолекулярные реакции и их особенности. Теория Линдемана. Среднее время жизни молекул в мономолекулярной реакции.

10. Теория активированного комплекса (метод переходного состояния). Исходные постулаты, природа энергетического барьера, вывод основного уравнения. Достоинства и недостатки метода.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Покажите, справедливо ли следующее выражение для реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \left(\frac{a - x_1}{a - x_2} \right).$$

2. Могут ли совпадать размерности для скорости реакции и константы скорости реакции?

3. Какие из следующих факторов влияют на константу скорости химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, температура?

4. Раствор вещества А смешивается с равным объемом вещества В, содержащим такое же число молей. Происходит реакция $A + B \rightarrow C$. Через 1 ч прореагировало 75 % А. Сколько А останется в растворе через 2 ч,

если реакция имеет: а) первый порядок по А и нулевой по В; б) первый порядок по А и В; в) нулевой порядок по А и В.

5. Запишите в общем виде и проинтегрируйте кинетическое уравнение для реакции, имеющей порядок $\frac{1}{2}$. Получите выражение для периода полураспада исходного вещества в этой реакции.

6. Получите выражения для константы скорости реакции первого порядка, используя величины исходного и общего давлений для реакций $A \rightarrow B + C$ и $A \rightarrow B + C + D$, протекающих в газовой фазе в замкнутом объеме V .

7. Какая из односторонних реакций — первого, второго или третьего порядка — закончится быстрее, если начальные концентрации веществ равны 1 моль/л и все константы скорости, выраженные через моль/л и с, равны 1?

8. Для односторонних реакций первого порядка:

а) $A \rightarrow 2B$;

б) $A \rightarrow B$;

в) $A + 2B \rightarrow$ продукты,

постройте графики зависимости концентраций веществ А и В от времени. Для произвольного момента времени проведите касательные к кривым. Как соотносятся между собой тангенсы углов наклона этих касательных?

9. Зависит ли (если да, то каким образом) время полупревращения от начальной концентрации реагирующих веществ?

10. Оксид азота (V) при 67°C разлагается по уравнению: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Зависимость концентрации реагента от времени представлена в таблице:

τ , с	0	1	2	3	4	5
$C(\text{N}_2\text{O}_5)$, моль/л	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

Определите порядок реакции, константу скорости и время полураспада N_2O_5 .

11. При изучении кинетики термического разложения некоторого вещества измеряли зависимость периода полураспада от начального давления. Были получены следующие результаты:

$\tau_{1/2}$, с	860	470	255	212
Начальное давление, Торр	52.5	139	290	360

Определите порядок реакции.

12. В некоторой реакции целочисленного порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 0,5 моль/л была достигнута за 4 мин при начальной

концентрации 1 моль/л и за 5 мин при начальной концентрации 2 моль/л. Установите порядок реакции.

13. Для элементарной реакции $nA \rightarrow B$ период полураспада A составляет $\tau_{1/2}$, а время распада A на 75 % — $\tau_{3/4}$. Докажите, что отношение $\tau_{3/4} / \tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации, а определяется только порядком реакции n .

14. Сумма констант скоростей обратимой реакции первого порядка рассчитывается по уравнению $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{L}{L-x} \right)$. Имеет ли какой-нибудь физический смысл величина L ?

15. Постройте графики зависимости концентраций веществ A и B , участвующих в обратимой реакции первого порядка по схеме $A \rightleftharpoons B$, от времени для случая $K_{\text{равн}} > 1$ и $K_{\text{равн}} < 1$. Покажите связь между константой равновесия и константами скоростей прямой и обратной реакций.

16. Найдите время, за которое вещество A распадается на $1/3$ в обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$, если в начальный момент времени вещество B в системе не содержалось. При каком минимальном значении k_{-1} вещество A никогда не сможет распасться на $1/3$?

17. Для двух односторонних параллельных реакций первого порядка ($A \rightarrow B$ и $A \rightarrow D$) константы скорости соответственно равны $2,0 \text{ с}^{-1}$ и $0,5 \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация исходного вещества A — 2 моль/л. Рассчитайте концентрации веществ B и D в момент времени, соответствующий периоду полураспада вещества A .

18. В параллельных реакциях первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B$ и $A \xrightarrow{k_2} C$ выход вещества B равен 53 %, а время превращения A на $1/3$ равно 40 с. Найдите k_1 и k_2 .

19. Постройте график изменения концентраций веществ участников реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$ в зависимости от времени. Как соотносятся между собой положение максимума на кривой c_B и перегиба на кривой c_D ?

20. Каков физический смысл энергии активации в теории Аррениуса, активных соударений и переходного состояния? Какая из теорий позволяет теоретически рассчитать энергию активации? Как экспериментально определить энергию активации?

21. Энергия активации реакции A в 3 раза больше, чем энергия активации реакции B . Скорость какой реакции больше? Изобразите температурные зависимости констант скоростей этих реакций в координатах Аррениуса.

22. Две реакции имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, а энергия активации первой реакции на 16 628 Дж больше. Во сколько раз различаются константы скорости этих реакций при 1000 К?

23. Если реакция первого порядка имеет энергию активации 25 000 кал/моль и предэкспоненциальный множитель A равен $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, при какой температуре период полураспада для этой реакции будет равен а) 1 мин и б) 30 сут.

24. Экспериментально установлено, что зависимость константы скорости разложения фосфина $4\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ от температуры выражается уравнением $\lg k = -\frac{1896}{T} + 2\lg T + 12,130$. Рассчитайте опытную энергию активации этой реакции при 800 К.

25. При описании реакции, протекающей в газовой фазе с изменением давления, обнаружен переход от кинетического уравнения первого порядка к уравнению второго порядка. Дайте объяснение этому явлению.

26. Как соотносятся между собой общее количество соударений и количество активных соударений согласно теории активных соударений?

27. Основываясь на результатах теории активных соударений, определите принцип деления реакций на реакции «быстрые», «нормальные» и «медленные». Как их существование объясняется в рамках теории переходного состояния?

28. Какой смысл стерический фактор, вводимый в теории активных соударений, приобретает в теории переходного состояния?

29. Как изменится скорость реакции, протекающей по уравнению $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, если давление увеличить в 3 раза?

30. Константа скорости реакции дегидрирования метиламина $\text{CH}_3\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$ при 913 К равна $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. За какое время концентрация метиламина уменьшится в 2 раза?

31. Разложение оксида азота N_2O_5 является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна $0,002 \text{ мин}^{-1}$. Определите сколько (в %) оксида азота N_2O_5 разложится за 2 ч.

32. Реакция $3\text{BrO}^- \leftrightarrow \text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^-$ описывается кинетическим уравнением второго порядка с константой скорости, равной $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация гипобромид-ионов равна $0,1 \text{ кмоль/м}^3$. За какое время прореагирует 30 % гипобромид-ионов?

33. Вещество А смешано с веществами В и С в равных концентрациях ($c_0 = 1 \text{ моль/л}$). Через 1000 с осталось 50 % вещества А. Сколько вещества А останется через 2000 с, если реакция имеет нулевой, первый, второй, третий порядок?

34. При изменении начальной концентрации с 1 до 3 моль/л период полупревращения некоторой реакции уменьшился с 3 ч до 20 мин. Определите порядок и константу скорости реакции.

35. Вычислите константу скорости гидролиза этилацетата, если для нейтрализации каждых 5 мл реагирующей смеси израсходовано следующее количество 0,1 н раствора гидроксида натрия:

τ , мин	0	41	85	178	∞
V_{NaOH} , мл	23,5	25,87	28,12	32,12	42,37

36. В присутствии концентрированной серной кислоты муравьиная кислота разлагается по схеме



По приведенным результатам анализа определите порядок и константу скорости реакции:

τ , мин	1	2	4	8	16	∞
V_{CO} , М^3	49	92	188	345	655	2000

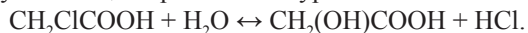
37. При прохождении реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ в замкнутом объеме общее давление изменялось, как показано в таблице. Докажите, что данная реакция является реакцией первого порядка, и найдите среднее значение константы скорости реакции:

τ , мин	0	6,5	13,0	19,9
p , мм рт. ст.	312	408	488	562

38. Кинетику разложения перекиси водорода изучали путем титрования реакционных проб одинакового объема через определенные промежутки времени раствором перманганата калия. На основании данных таблицы вычислите среднее значение константы скорости разложения перекиси водорода и время, необходимое для разложения 90 % H_2O_2 . Разложение перекиси в водном растворе является реакцией первого порядка.

τ , мин	0	10	20
V , мл KMnO_4	22,8	13,8	8,25

39. Монохлоруксусная кислота при действии воды переходит в гликолевую. Реакция протекает по уравнению

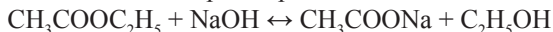


При большом избытке воды реакция является псевдомономолекулярной. На основании приведенных данных вычислить константу скорости реакции и определить, через какое время все три кислоты будут присутствовать в эквивалентных количествах.

τ , мин	0	600	780	2070
V_{NaOH} , см ³	12,9	15,8	16,4	20,5

40. 0,01 н раствор $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ омыляется 0,002 н раствором NaOH в течение 23 мин на 10 %. Через сколько минут он будет омылен на 10 % 0,005 н раствором щелочи. Степень диссоциации NaOH равна 1.

41. Константа скорости реакции



при 50 °С равна 5,4 л/моль с. Сколько эфира прореагирует за 10 мин при начальной концентрации исходных веществ 0,02 моль/л? Какова должна быть начальная концентрация эфира и щелочи, чтобы за это время прореагировало 98 % исходных веществ?

42. Реакция образования фосгена $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ протекает в присутствии катализатора. Определите порядок реакции, если при 27 °С получены следующие результаты:

τ , мин	0	18	30	42
$c(\text{CO}) = c(\text{Cl}_2)$, моль/л	0,0187	0,01764	0,01704	0,01644

43. Определите порядок реакции изомеризации газообразного вещества А в В при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полупревращения и исходным давлением.

$\tau_{1/2}$, с	648	450	318	222
$p \cdot 10^{-5}$, Па	0,067	0,133	0,267	0,533

44. Кинетику реакции $2\text{A} \rightarrow \text{B}$, протекающей в жидкой фазе, изучали спектрофотометрически и получили следующие данные:

τ , мин	0	10	20	30	40	∞
c_{B} , моль/л	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Определите порядок реакции и константу скорости.

45. При изучении кинетики каталитического распада аммиака на простые вещества при 1373 К были получены следующие данные:

$\tau_{1/2}$, мин	7,6	3,7	1,7
$p^0(\text{NH}_3)$, мм рт. ст.	265	130	58

Определите порядок реакции и константу скорости.

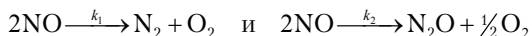
46. Реакция протекает по схеме: $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ и $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$. Определите константы скорости k_1 и k_2 , если известно, что в смеси продуктов реакции

содержится 35 % вещества В, а концентрация вещества А уменьшилась в два раза за 410 с.

47. Для обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ константы скорости прямой и обратной реакции соответственно равны 300 с^{-1} и 100 с^{-1} . За какое время концентрация вещества А изменится в два раза, если в начальный момент времени вещество В в системе не содержалось.

48. Для обратимой реакции первого порядка $A \leftrightarrow B$ константа равновесия $K = 8$, а константа скорости прямой реакции $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна нулю.

49. Рассчитайте концентрации азота и закиси азота через 0,1 с, если начальная концентрация окиси азота равнялась 4 моль/л, а константы скорости параллельных бимолекулярных реакций

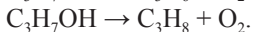
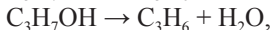
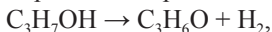


при 1300 К равны 25,7 и 18,2 л/моль · с.

50. Вычислите среднее значение константы скорости бимолекулярной реакции омыления этилацетата гидроксидом натрия, если установлено, что при взаимодействии 0,3114 моль этилацетата с 0,5638 моль NaOH количества этих веществ в реакционной смеси изменяется, как показано в таблице:

τ, с	0	393	669	1010	1265
n_{NaOH} , моль	0,5638	0,4866	0,4467	0,4113	0,3879
$n_{\text{эфир}}$, моль	0,3114	0,2342	0,1943	0,1589	0,1354

51. Процесс разложения изопропилового спирта в присутствии катализатора можно представить следующими реакциями:



Концентрации веществ, измеренные через 4,3 с после начала опыта, следующие (в ммоль/л): $c(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 27,4$; $c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 7,5$; $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 8,1$; $c(\text{C}_3\text{H}_8) = 1,7$. Определите константу скорости каждой из параллельных реакций, если в начальный момент времени в системе присутствовал только изопропиловый спирт.

52. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20 до 100 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2?

53. При одной и той же концентрации реагирующих веществ скорость реакции при 300 К вдвое больше, чем при 293 К. Вычислите значение производной $\frac{\partial \ln K}{\partial T}$ при 300 К.

54. Во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры от 25 до 100 °С, если энергия активации равна 30 ккал/моль.

55. При 10 °С реакция между 1 л 0,05 н раствора этилацетата и 1 л 0,05 н раствора гидроксида натрия происходит на 50 % в течение 16,8 мин. Приняв температурный коэффициент реакции равным 2, определить, за какое время произойдет омыление половины взятого эфира при 35 °С, если остальные условия останутся прежними.

56. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, но энергии активации этих реакций различаются на 83,126 кДж/моль. Рассчитайте отношение констант скоростей этих реакций при 434 К.

57. Для реакции разложения йодистого водорода константа скорости при 280 °С равна $7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$, а при 300 °С — $3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$. Определите энергию активации, константу скорости при 290 °С и температурный коэффициент скорости реакции.

58. Для реакции разложения хлористого водорода энергия активации равна 185,77 кДж/моль. Определите, как влияет на рост активных молекул повышение температуры с 417 до 427 °С.

59. Константы скорости реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ при 0 и 60,2 °С соответственно равны 5,5 и $19,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Вычислите, при какой температуре константа скорости будет равна $9,9 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$.

60. Для обратимой реакции разложения йодистого водорода $\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ при двух разных температурах получены следующие значения констант скорости прямой (k_1) и обратной (k_2) реакций ($\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$):

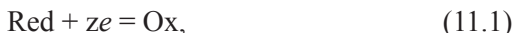
$T, \text{ К}$	k_1	k_2
666,8	0,259	15,59
698,6	1,242	67,00

Найти значения энергий активации прямой и обратной реакций и константу равновесия реакции при 533 К.

61. Константа скорости разложения ацетондикарбоновой кислоты $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{CO}(\text{CH}_3)_2 + 2 \text{CO}_2$ (реакция первого порядка) при 273,2 К равна $2,46 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а при 313,2 К — $5,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислите время, в течение которого реакция пройдет на 70 % при 323,2 К.

11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

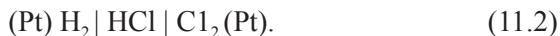
При пропускании постоянного тока через раствор в нем происходят химические превращения в результате реакций окисления и восстановления, протекающих на электродах. Эти процессы могут быть представлены как гетерогенная реакция, а их скорости могут быть связаны с токовыми характеристиками. Если процесс на электроде представить в виде следующей схемы:



то очевидно, что количество вещества, претерпевшего электрохимическое превращение в единицу времени на единичной площади электрода (что тождественно скорости реакции), пропорционально (с точностью до множителя ze) количеству заряда, прошедшего через единичную площадь электрода за единицу времени (что тождественно плотности тока). Поэтому плотность (или сила) тока может служить мерой скорости реакции. С другой стороны, увеличение приложенного напряжения приводит к увеличению силы тока, а следовательно, и скорости электрохимического процесса. Таким образом, одной из главных задач электрохимической кинетики является установление взаимосвязи между потенциалом электрода и скоростью электрохимического процесса.

11.1. Поляризация электродов. Напряжение разложения

Рассмотрим гальваническую ячейку, составленную из водородного и хлорного газовых электродов:



В условиях разомкнутой внешней цепи на электродах устанавливаются равновесия:



т. е. соответствующие процессы окисления и восстановления на каждом из электродов идут с одинаковыми скоростями. Вследствие того, что потенциал хлорного электрода более положителен, при замыкании внешней цепи электроны в ней будут переноситься от водородного электрода к хлорному. Это приведет к смещению равновесия и самопроизвольному протеканию процессов окисления на водородном электроде и восстановления на хлорном электроде. Для того чтобы заставить протекать процессы на электродах в противоположных направлениях (восстановление водорода и окисление хлора), необходимо приложить несколько большее по значению внешнее напряжение, направленное противоположно ЭДС гальванического элемента. При протекании тока (хоть в случае работы гальванического элемента, хоть в случае электролиза) электрохимические процессы на электродах (11.2) и (11.3), стремящиеся вернуть систему к равновесному состоянию происходят с конечными скоростями, намного меньшими по сравнению с подводом/отводом электронов во внешней цепи. Поэтому потенциалы электродов при протекании тока будут смещены относительно их равновесных значений. Такое смещение потенциала электрода при протекании через него тока относительно равновесного значения называют *поляризацией*.

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{\text{равн}} \quad (11.5)$$

При смещении потенциала в отрицательную сторону относительно равновесного значения избыточное количество электронов поглощается в ходе реакции (присоединение электронов), поэтому такую поляризацию называют *катодной*. Смещение потенциала в положительную сторону относительно равновесного значения приводит к увеличению скорости окисления и поэтому называется *анодной поляризацией* электрода.

Если два платиновых электрода погрузить в раствор HCl и постепенно увеличивать напряжение, то сначала при малом напряжении тока в цепи почти нет. Увеличение напряжения очень мало увеличивает силу тока. Только когда напряжение достигает некоторой определенной величины, сила тока сильно возрастает и на электродах появляются видимые продукты электролиза — водород H_2 на катоде и хлор Cl_2 на аноде.

Очевидно, что как только при протекании тока на электродах появляются продукты электролиза, электроды перестают быть инертными: один становится хлорным, а другой — водородным. В результате возникает гальваническая ячейка, изображаемая схемой (11.2), ЭДС которой направлена противоположно приложенному извне напряжению. Таким образом, минимальное напряжение (называемое *напряжением разложения* $U_{\text{разл}}$), требуемое для того, чтобы начался процесс электролиза, складывается из нескольких составляющих:

$$U_{\text{разл}} = E_{\text{равн}} + \Delta\phi_{\text{кат}} + \Delta\phi_{\text{ан}} + IR, \quad (11.6)$$

где $E_{\text{равн}}$ — равновесное значение ЭДС ячейки; $\Delta\phi_{\text{кат}}$ и $\Delta\phi_{\text{ан}}$ — поляризация на катоде и аноде соответственно; IR — омическое падение напряжения, связанное с сопротивлением цепи.

Поскольку в гетерогенных реакциях, состоящих обычно из набора последовательных процессов, скорость определяется лимитирующей стадией, то и поляризация электрорда может быть описана с использованием такого подхода.

11.2. Концентрационная поляризация

Рассмотрим электрод первого рода, на котором при катодной поляризации (смещении потенциала в отрицательную сторону) происходит процесс восстановления:



При этом концентрация ионов M^{z+} вблизи поверхности электрода (c_s) становится меньше, чем в глубине раствора (c_0), а потенциал электрода может быть представлен следующим образом:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_s. \quad (11.8)$$

Сдвиг потенциала относительно равновесного значения (катодная поляризация) в этом случае называется *концентрационной поляризацией* электрода:

$$\Delta\phi = \phi - \phi_{\text{равн}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{\tilde{n}_0}. \quad (11.9)$$

Возникающий градиент концентрации приведет к возникновению переноса из глубины раствора к поверхности электрода. Предположим, что процесс восстановления происходит быстро, а лимитирующей стадией электродной реакции в целом является подвод ионов M^{z+} к поверхности. Тогда скорость будет определяться плотностью потока диффузии:

$$J_{\text{диф}} = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (11.10)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Плотность тока, связанную с переносом ионов M^{z+} , можно считать как

$$i = zFJ_{\text{диф}} = zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta}. \quad (11.11)$$

При смещении потенциала в отрицательную сторону скорость процесса восстановления будет увеличиваться, а концентрация на поверхности уменьшаться, и при некотором значении обратится в нуль ($c_s = 0$):

$$i_d = zFD \frac{c_0}{\delta}, \quad (11.12)$$

i_d — называют предельным диффузионным током. Поделив (11.11) на (11.12) и решив получившееся уравнение относительно c_s/c_0 , подставим результат в уравнение (11.9):

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (11.13)$$

11.3. Электрохимическая поляризация. Уравнение Тафеля

Если лимитирующей стадией является электрохимическое превращение на электроде, которое, в свою очередь, тоже может быть сложным процессом и включать не одну стадию, то такого рода поляризацию часто называют *перенапряжением* η . Перенапряжение связано с плотностью тока, протекающего через электрод, эмпирическим уравнением Тафеля:

$$\eta = \varphi - \varphi_{\text{равн}} = a + b \lg|i|, \quad (11.14)$$

где a и b — некоторые константы. Константа a зависит от химической природы и физического состояния электрода (например, степени шероховатости поверхности). Коэффициент b характеризует природу электрохимической реакции, протекающей на электроде, например, для процесса восстановления водорода $b = 0,116$ В.

В рамках теории замедленного разряда плотность тока, протекающего через электрод, определяется соотношением

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT}\right) \right], \quad (11.15)$$

где i_0 — плотность тока обмена; α_a и α_k — коэффициенты переноса анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов соответственно, они могут изменяться в пределах от 0 до 1 (для электроодной реакции окисления — восстановления водорода $\alpha_a = \alpha_k = 0,5$). Плотностью тока обмена i_0 называется количество заряда, участвующее в катодной реакции или в анодной реакции, в условиях динамического равновесия на электроде в отсутствие суммарного результирующего тока ($i = 0$). Уравнение (11.15) называют *полным уравнением поляризационной кривой*. Из него следует, что при сдвиге потенциала от равновесного значения в отрицательную (катодную) сторону ($\varphi < \varphi_{\text{равн}}$) значение плотности тока принимает отрицательные значения, а при сдвиге потенциала в положительную (анодную) сторону плотность тока больше нуля. При значительных сдвигах в отрицательную или положительную стороны одной из экспонент в уравнении (11.15) можно пренебречь, и решая соответствующее упрощенное уравнение относительно перенапряжения η , можно получить

$$\eta_k = \frac{2,303RT}{\alpha_k z F} \lg i_0 - \frac{2,303RT}{\alpha_k z F} \lg|i_k|, \quad (11.16)$$

$$\eta_a = -\frac{2,303RT}{\alpha_a z F} \lg i_0 + \frac{2,303RT}{\alpha_a z F} \lg i_a. \quad (11.17)$$

Сравнение уравнений (11.16) и (11.17) с уравнением Тафеля (11.14) дает возможность расчета коэффициентов a и b .

Теоретические вопросы к коллоквиуму «Электрохимическая кинетика»

1. Особенности электрохимических процессов. Связь скорости электрохимических процессов с плотностью тока. Понятие тока обмена.
2. Понятие поляризации электродов. Концентрационная и электрохимическая поляризация.
3. Электролиз, процессы на электродах. Напряжение разложения, его составляющие.
4. Концентрационная поляризация. Предельный диффузионный ток. Поляризационные кривые.
5. Основы полярографии с ртутным капаящим и дисковым электродами.
6. Перенапряжение выделения водорода, его причины. Уравнение Тафеля.
7. Теория замедленного разряда Фольмера, Эрдей — Груза. Вывод основного уравнения.
8. Развитие теории замедленного разряда. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электрохимических процессов.

Вопросы для самоподготовки к коллоквиуму и задачи для практических занятий

1. Поясните, почему энергия активации стадии разряда — ионизации зависит от потенциала электрода?
2. Какой из коэффициентов в уравнении Тафеля зависит от природы материала электрода? Как это объяснить?
3. Каковы минимальные (определяемые термодинамикой) потенциалы, при которых из водных растворов с активностью соответствующего иона металла, равной единице, может выделяться: а) цинк; б) медь?
4. С какой характеристикой раствора связана величина предельного диффузионного тока? Поясните ответ соответствующими формулами.
5. Почему медь, в отличие от цинка и олова, не вытесняет водород из растворов разбавленных кислот?
6. Вычислить плотность тока анодного растворения никеля в 0,1 н растворе NiCl_2 при 25 °С, если перенапряжение на аноде равно 0,1 В, а плотность тока обмена на никеле в этом растворе $i_0 = 10^{-4} \text{ А/м}^2$. Коэффициент переноса анодного процесса $\alpha = 0,50$. До какого значения изменится плотность анодного тока при перенапряжении 0,15 В?

7. Вычислить напряжение разложения для раствора ZnSO_4 , если перенапряжением цинка на катоде и омическим падением напряжения можно пренебречь, а перенапряжение кислорода на аноде принять равным 0,46 В.

8. Вычислить скорость разряда иона гидроксония на свинцовом электроде из 0,1 н раствора HCl при потенциалах электрода $\varphi_1 = -0,9$ В; $\varphi_2 = -1,3$ В и $\varphi_3 = \varphi_{\text{рав}}$, если при 25 °С коэффициенты уравнения Тафеля соответственно равны: $a = 1,54$ В и $b = 0,130$ В. Коэффициент активности 0,1 н раствора HCl равен $\gamma_{\pm} = 0,796$.

9. Зависимость перенапряжения от плотности тока для двухэлектронной реакции на катоде при 25 °С определяется следующими данными:

i , А/м ²	2	10
η , В	0,212	0,258

Определить коэффициенты a и b в уравнении Тафеля, ток обмена и коэффициент переноса α , приняв, что электродный процесс описывается теорией замедленного разряда.

10. Вычислить потенциал разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, если перенапряжением меди на катоде и омическим падением напряжения можно пренебречь, а перенапряжение кислорода на аноде принять равным 0,46 В.

11. Вычислить ток обмена i_0 и ток, проходящий через катод, для реакции разряда иона H_3O^+ на ртутном электроде площадью в $3 \cdot 10^{-3}$ м², если перенапряжение на катоде равно 0,60 В, а коэффициенты в уравнении Тафеля равны: $a = 1,41$ В и $b = 0,116$ В.

12. Вычислить значение напряжения разложения Ag_2SO_4 , если перенапряжением серебра на катоде можно пренебречь, а перенапряжение кислорода на аноде принять равным 0,46 В.

13. Определите перенапряжение выделения водорода на свинцовом катоде, если при электролизе раствора серной кислоты с платиновым анодом напряжение разложения равно 2,69 В. Перенапряжение кислорода на аноде принять равным 0,46 В.

14. Рассчитайте ток обмена i_0 для реакции разряда иона гидроксония H_3O^+ на ртутном электроде, если коэффициенты в уравнении Тафеля следующие: $a = 1,41$ В и $b = 0,116$ В.

15. Рассчитайте плотность тока реакции разряда иона гидроксония H_3O^+ на свинцовом электроде из 5 н раствора H_2SO_4 при $\varphi = -0,9$ В и 298 К, если известны коэффициенты в уравнении Тафеля $a = 1,54$ В, $b = 0,13$ В и средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,135$.

16. Рассчитайте ЭДС поляризации при электролизе раствора сульфата меди при 25 °С. Найдите перенапряжение кислорода на платиновом аноде, если напряжение разложения сульфата меди равно 1,35 В, а стандартный потенциал кислородного электрода равен 1,23 В.

17. При электроосаждении меди используют раствор сульфата меди с серной кислотой. Возможно ли выделить на катоде медь полностью без выделения водорода? Перенапряжение кислорода на платиновом электроде принять равным 0,46 В, а перенапряжение водорода на медном электроде — 0,23 В.

18. По приведенным ниже вольтамперным характеристикам платинового электрода площадью 2 см², находящегося в контакте с раствором Fe²⁺, Fe³⁺ при 25 °С, найдите плотность тока обмена и коэффициент переноса для электродного процесса.

η , мВ	50	100	150	200	250
I , мА	8,8	25,0	58,0	191	298

19. На катоде идет процесс восстановления меди в диффузионном режиме. Ионы меди в растворе имеют концентрацию 0,01 моль/л, подвижность ионов меди — 108 См · см²/моль, а толщина диффузного слоя составляет 0,5 мм, при $T = 298$ К. Определить значение плотности предельного тока на электроде.

20. 0,01 М раствор нитрата серебра подвергают электролизу между серебряными электродами при 25 °С. Оцените концентрацию ионов серебра у поверхности катода, если наблюдаемое диффузионное перенапряжение равно 59,2 мВ.

21. При выделении водорода на ртутном электроде в 0,01 н растворе соляной кислоты при $\varphi = -1,133$ В относительно нормального водородного электрода ток равен 601 мкА, а при $\varphi = -1,343$ В он составляет 0,038 А. Площадь электрода 1,2 см². Определить коэффициенты a и b в уравнении Тафеля ($T = 298$ К).

22. Плотность тока обмена стандартного водородного электрода (Pt) $H_2 | H^+$ составляет 0,79 мА/см². Какой ток течет через стандартный электрод площадью 5 см² при 25 °С, если потенциал равен 5 мВ?

23. Предельная плотность тока для реакции $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ на платиновом электроде составляет 28,9 мкА/см² при концентрации $KI_3 = 6,6 \cdot 10^{-4}$ М и коэффициенте диффузии, равном $1,14 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Вычислите толщину диффузного слоя.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. М. : Высш. шк., 1984.

Герасимов Я. И. Термодинамика растворов / Я. И. Герасимов, В. А. Гейдериш. М. : Изд-во МГУ, 1980.

Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии / Я. И. Герасимов и др.. М. : Химия, 1969. Т. 1, 2.

Глазов В. М. Основы физической химии / В. М. Глазов. М. : Высш. шк., 1981.

Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. М. : Химия : КолосС, 2006.

Еремин В. В. Основы физической химии : в 2 т. / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. Т. 1 : Теория. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013.

Еремин В. В. Основы физической химии : в 2 т. / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. Т. 2 : Задачи. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013.

Еремин Е. Н. Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин. М. : Высш. шк., 1976.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики / Е. Н. Еремин. М. : Высш.шк., 1978.

Жуховицкий А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. М. : Металлургия, 1976.

Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ / А. А. Кубасов. М. : Изд. МГУ, 2004. Ч. 1.

Полторак О. М. Термодинамика в физической химии / О. М. Полторак. М. : Высш. шк., 1991.

Пригожин И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. М. : Мир. 2002.

Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. М. : Высш. шк., 2001.

Эткинс П. Физическая химия : в 3 ч. / П. Эткинс, Дж. де Паула. М. : Мир, 2007.

Учебное издание

Черепанов Владимир Александрович
Зув Андрей Юрьевич
Гаврилова Людмила Яковлевна
Цветков Дмитрий Сергеевич
Аксенова Татьяна Владимировна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
Руководство для самостоятельной
работы студентов

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией
Редактор
Корректор
Оригинал-макет

М. А. Овечкина
Н. В. Чапаева
Н. В. Чапаева
Л. А. Хухаревой

Подписано в печать 21.09.17. Формат $60 \times 84^{1/16}$.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,16.
Уч.-изд. л. 10,2. Тираж 50 экз. Заказ 160

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

